

**BERECHNUNG DER TRANSVERSALEN
MIKROSKOPISCHEN DIELEKTRISCHEN FUNKTION
VON KUPFER**

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
OMAR HOUCINE BELHACHEMI
aus Mostaganem (Algerien)

München, den 14. April 1986

BERECHNUNG DER TRANSVERSALEN
MIKROSKOPISCHEN DIELEKTRISCHEN
FUNKTION VON KUPFER

Dissertation
der Fakultät für Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Omar Houcine Belhachemi
aus Mostaganem (Algerien)

München, den 14. April 1986

Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Bross
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Stocker

Tag der mündlichen Prüfung: 09.06.1986

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst ausgehend von der Vielteilchentheorie die transversale mikroskopische dielektrische Funktion (DEF) $\underline{\epsilon}(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}', \omega)$ eines Festkörpers in der Einteilchennäherung entwickelt. Im langwelligen Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ und bei Vernachlässigung der lokalen Feldkorrekturen ($\vec{G} = \vec{G}' = 0$) wurde die DEF von Kupfer $\epsilon(0,0,\omega)$ auf der Grundlage eines realistischen Modells berechnet. Energien und Wellenfunktionen wurden mit Hilfe des von Bross (1964, 1968) vorgeschlagenen MAPW-Verfahrens unter Zugrundelegung des Potentials von Chodorow (1939) bestimmt. Es wurden etwa 100 Energiebänder und 70 ebene Wellen an 28 $\vec{k}$ -Punkten im irreduziblen Bereich der 1. Brillouinzone betrachtet. Mit den Wellenfunktionen wurden die Matrixelemente des Impulsoperators $\langle n' \vec{k} | \vec{p} | n \vec{k} \rangle$ explizit ausgewertet. Die auf diese Weise gewonnenen Diagonalelemente $\langle n \vec{k} | \vec{p} | n \vec{k} \rangle$ wurden mit dem Gradienten der Energie $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}$ verglichen, der mit dem MAPW-Formalismus in derselben Genauigkeit wie die Energie bestimmt werden kann. Dabei findet man für die Rump fzustände und die hochliegenden Bänder keine befriedigende Übereinstimmung. Die Nichtdiagonalelemente wurden mittels der kinetischen Energie und der f-Summenregel überprüft. Generell ist festzustellen, daß die Nichtdiagonalelemente von unserem Formalismus schlechter als die Diagonalelemente dargestellt werden. Daneben wurden auch noch andere Möglichkeiten zur Berechnung der Matrixelemente $\langle n' \vec{k} | \vec{p} | n \vec{k} \rangle$ in Betracht gezogen.

Der direkte Weg, d.h. die Berechnung aus den MAPW-Wellenfunktionen, erwies sich aber am brauchbarsten, falls diese ihrerseits sorgfältig gewonnen worden sind. Mit einem solchen optimalen Satz von MAPW-Funktionen wurden schließlich Imaginär- und Realteil der DEF $\varepsilon(0,0,\omega)$ sowie die Energieverlustfunktion im Energieintervall $0 < \omega \leq 2.5$ Ry ausgewertet und mit den optischen Messungen von Hagemann et al (1975) verglichen; die Übereinstimmung ist im allgemeinen recht gut.

INHALTSVERZEICHNIS

SEITE

Zusammenfassung	1
Einheiten und Konstanten	5
1. Einführung	6
2. Theorie der transversalen mikroskopischen dielektrischen Funktion	10
2.1 Maxwell'sche Gleichungen, Zerlegung in longitudinale und transversale Anteile, äußere und induzierte Quellen	10
2.2 Berechnung der transversalen mikroskopischen DEF	15
2.2.1 Berechnung der transversalen DEF in der SCF-Approximation	16
2.2.2 Berechnung von ϵ_{SCF} in Hartreescher Näherung und Anwendung auf Kristalle	24
2.2.3 Verknüpfung der transversalen mikroskopischen DEF mit anderen physikalischen Erscheinungen	32
3. Das MAPW-Verfahren	37
4. Überlegung zur $\vec{k}$ -Raum-Integration und Fermienergie	42
4.1 Reduktion der $\vec{k}$ -Raum-Integration über die BZ auf das irreduzible 48-tel der BZ	46
4.2 Die $\vec{k}$ -Raum-Integration über den irreduziblen Bereich der BZ	48
4.3 Fermienergie	49
5. Berechnung der Matrixelemente $\langle b' \vec{k} \vec{p} b \vec{k} \rangle$ mit MAPW-Wellenfunktionen	51
5.1 Direkte Berechnung der Matrixelemente $\langle b' \vec{k} \vec{p} b \vec{k} \rangle$	51
5.2 Berechnung der Matrixelemente $\langle b' \vec{k} \vec{p} b \vec{k} \rangle$ mittels der Kommutatorrelation	54
5.2.1 Anwendung der Kommutatorrelation	54
$\vec{p} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}, H_0]$ auf Blochfunktionen	
5.2.2 Berechnung der Matrixelemente $\langle b' \vec{k} \vec{p} b \vec{k} \rangle$ mit MAPW-Wellenfunktionen	58

5.2.3 Das Oberflächenintegral 61

$$\int_{\partial V_C} \tilde{x}_\beta \left[\psi_{b, \vec{k}}^*(\vec{r}) \frac{\partial \psi_{b, \vec{k}}(\vec{r})}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \psi_{b, \vec{k}}^*(\vec{r})}{\partial x_\alpha} \psi_{b, \vec{k}}(\vec{r}) \right] dF_\alpha$$

6. Rechnungen und Ergebnisse für Kupfer 64

6.1 Testrechnungen für die Diagonalelemente des Impulsoperators 64

6.1.1 Direkte Auswertung von $\langle n\vec{k} | \hat{p} | n\vec{k} \rangle$ für den Fall $l_{\max} = 2$ 64

6.1.2 Alternativen zur Berechnung der Matrixelemente $\langle n\vec{k} | \hat{p} | n\vec{k} \rangle$ 74

6.1.3 Folgerungen 85

6.2 Testrechnungen für die Nichtdiagonalelemente des Impulsoperators 89

6.2.1 Test unter Verwendung der kinetischen Energie 89

6.2.2 Test mittels der Summenregel 98

6.3 Dielektrizitäts- und Energieverlustfunktion 109

Anhänge 116

A1. Auswertung der in Abschnitt 5.1 auftretenden Integrale 116

A2. Auswertung der in Abschnitt 5.2.2 auftretenden Integrale 123

A3. Ableitung der f-Summenregel 127

A4. Berechnung des Integrals $I = \frac{2}{\pi} \int_{x_1}^{x_N} \frac{x q(x)}{x^2 - x_j^2} dx$ 130

durch Spline-Integration

A5. Verhalten des Gradienten der Energie $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}$ auf den Oberflächen der Brillouinzone und Beweis der Gleichung 133

$$\int_{\partial BZ} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} \cdot d\vec{S} = 0 \quad \text{für das fcc-Gitter}$$

Literaturverzeichnis 137

EINHEITEN UND KONSTANTEN

In dieser Arbeit werden atomare Einheiten verwendet:

$$\text{Längeneinheit : } a_0 = \frac{\hbar^2}{me} = 0.529171 \text{ \AA}$$

$$\text{Energieeinheit: } E_0 = \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} = 1 \text{ Ry} = 13.6058 \text{ eV.}$$

Damit gilt für die Naturkonstanten

$$\hbar = 1 ; e^2 = 2 ; m = \frac{1}{2} .$$

Reziproke Gittervektoren bzw. Wellenvektoren werden in Einheiten von $2\pi/a$ (a = Gitterkonstante) angegeben. Für Kupfer wurde die Gitterkonstante

$$a = 2\sqrt{2} \cdot r_0 = 2\sqrt{2} \cdot 2,41 \text{ a.u.} = 6,8165 \text{ a.u.}$$

verwendet, wobei r_0 der Radius der größten Kugel ist, die der Wigner-Seitz-Zelle (WSZ) einbeschrieben werden kann.

1. EINFÜHRUNG

Die transversale dielektrische Funktion (DEF) ist eine zentrale Größe zur Beschreibung der Antwort der Kristallelektronen auf ein von außen angelegtes transversales elektromagnetisches Feld. Ihre Bestimmung ist deshalb eine wesentliche Aufgabe der modernen Festkörperphysik.

Das in den Kristall eindringende transversale elektromagnetische Feld induziert ein Feld, das sich dem äußeren Feld überlagert und versucht, diese äußere Störung abzuschirmen. Die Abschirmung des äußeren Feldes durch die induzierte "Polarisation" des Kristalls beschreibt man durch die transversale DEF. Sie vermittelt den linearen Zusammenhang zwischen dem transversalen elektrischen Feld und der transversalen dielektrischen Verschiebung und ist frequenz- und wellenzahlabhängig. In der makroskopischen Physik besteht zwischen den Fourierkoeffizienten dieser Felder der Zusammenhang

$$(1.1) \quad \vec{D}(\vec{q}, \omega) = \underline{\epsilon}(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}, \omega) \quad .$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß die Wellenlänge $\lambda = 2\pi/|\vec{q}|$ ($\vec{q}$ ein Vektor aus der 1. BZ) der äußeren Störung groß ist gegenüber der Gitterkonstante. Auch bei mikroskopischen Betrachtungen benutzt man häufig die Form (1.1), wobei freilich zu beachten ist, daß dies nur für homogene Systeme gilt. Auf der mikroskopischen Ebene ist dieser lineare Zusammenhang zwischen den Fourierkoeffizienten

des $\vec{D}$ - und des $\vec{E}$ -Feldes wie folgt zu verallgemeinern

$$(1.2) \quad \vec{D}(\vec{q}+\vec{G}, \omega) = \sum_{\vec{G}'} \underline{\epsilon}(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}', \omega) \vec{E}(\vec{q}+\vec{G}', \omega) .$$

Hierbei sind $\vec{G}$ und $\vec{G}'$ reziproke Gittervektoren und $\underline{\epsilon}(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}', \omega)$ die mikroskopische Dielektrizitätsfunktion. Ihre Elemente $\underline{\epsilon}(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}', \omega)$ mit $\vec{G} \neq \vec{G}'$ beschreiben die sog. lokalen Feldkorrekturen. Solche Effekte treten in einem realen Festkörper auf, weil das mikroskopische elektrische Feld durch die Umlagerung der Kristallelektronen im Bereich einer Einheitszelle sehr schnell veränderlich wird, selbst wenn die äußere Störung langwellig ist.

Die transversale DEF steht im engen Zusammenhang mit der transversalen Leitfähigkeit, die ein Maß ist für die durch das transversale elektrische Feld induzierte Stromdichte. Sie ist auch wichtig für die Bestimmung der transversalen kollektiven Kristallanregungen, die in transversalen Energieverlusten sichtbar werden. Solche Anregungen spielen jedoch nur dann eine Rolle, wenn die Teilchengeschwindigkeit mit der Lichtgeschwindigkeit vergleichbar wird. Zum Verständnis der optischen Eigenschaften von Festkörpern ist die transversale DEF im langwelligen Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ nötig.

Bei Vernachlässigung der lokalen Feldkorrekturen ($\vec{G} = \vec{G}' = 0$) verschwindet dann auch der Unterschied zwischen longitudinaler und transversaler DEF. Sie kann deshalb auch zur Interpretation des Energieverlustspektrums benutzt werden. Wie wir sehen werden, wird in diesem Fall die DEF $\epsilon(0, 0, \omega)$

hauptsächlich durch die Matrixelemente $\langle n' \vec{k} | \tilde{p} | n \vec{k} \rangle$ bestimmt.

In den letzten zehn Jahren wurden mehrere Arbeiten zur Bestimmung der DEF $\epsilon(0,0,\omega)$ und der mit ihr verknüpften optischen Eigenschaften von Metallen veröffentlicht, wobei die KKR-Methode (Janak et al 1975), die APW-Methode (Kubo et al 1976) oder die LMTO-Methode (Uspenski et al 1983) verwendet wurde. Aus diesem Rahmen fallen die Untersuchungen von Ahuja et al (1985) heraus, bei denen versucht wurde, $\epsilon(0,0,\omega)$ mit dem sog. s-d-Bändermodell zu beschreiben. Auch Uspenski et al stellten fest, daß bei der Auswertung der Matrixelemente $\langle n' \vec{k} | \tilde{p} | n \vec{k} \rangle$ große Schwierigkeiten auftreten, nämlich daß schon die Diagonalelemente $\langle n \vec{k} | \tilde{p} | n \vec{k} \rangle$ deutlich verschieden waren von den entsprechenden Gradienten der Energie. Die vorliegende Arbeit, in der die optischen Eigenschaften von Kupfer mittels des MAPW-Verfahrens (Bross 1964, 1968) berechnet wurden, wird zu ähnlichen Resultaten führen. Diese Schwierigkeiten sind nicht eine Besonderheit des von uns verwandten MAPW-Verfahrens oder des LMTO-Verfahrens, sondern sie sind auch zu erwarten, wenn man von APW- oder KKR-Ergebnissen ausgeht. Daß gerade die Matrixelemente des Impulsoperators höchst problematisch sind, wurde auch von Bohn (1984) gefunden, der versuchte, die partielle Differentialgleichung für den gitterperiodischen Anteil der Blochfunktionen direkt zu lösen. Die Schwierigkeiten liegen wohl im Ritz-Verfahren begründet, das die Eigenfunktionen wesentlich weniger genau als die Eigenwerte liefert. Um sie zu umgehen, wurde in der vorliegenden Unter-

suchung nach anderen Möglichkeiten gesucht, um genauere Werte für diese Matrixelemente zu erhalten. Zum Beispiel bietet sich als Ausweg, diese Matrixelemente indirekt mittels der Kommutatorrelation

$$(1.3) \quad \vec{p} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}, H_0]$$

aus den Matrixelementen des Ortsoperators zu berechnen. Ferner wurde versucht, durch Hinzunahme höherer Drehimpulse und zusätzlicher Radialfunktionen im Ritz-Ansatz die MAPW-Wellenfunktionen zu verbessern. Beide Vorgehensweisen führten aber nur partiell zum Erfolg.

Die quantitative Berechnung der lokalen Feldkorrekturen

$\epsilon(\vec{G}, \vec{G}', \omega)$ setzt die Kenntnis von Matrixelementen der Form $\langle n' \vec{k} | e^{-i\vec{G}'\vec{r}} \vec{p} | n \vec{k} \rangle$ voraus. Da schon im Spezialfall $\vec{G} = \vec{G}' = 0$ die auftretenden Matrixelemente $\langle n' \vec{k} | \vec{p} | n \vec{k} \rangle$ große Schwierigkeiten bereitet haben, ist zu erwarten, daß die Matrixelemente $\langle n' \vec{k} | e^{-i\vec{G}'\vec{r}} \vec{p} | n \vec{k} \rangle$ mit einem wohl noch größeren Fehler behaftet sind, der nicht so einfach wie bei den Matrixelementen $\langle n' \vec{k} | \vec{p} | n \vec{k} \rangle$ zu umgehen ist. Aus diesem Grunde haben wir auf die quantitative Berechnung der lokalen Feldkorrekturen verzichtet und uns auf die Bestimmung von $\epsilon(0, 0, \omega)$ konzentriert.

2. Theorie der transversalen mikroskopischen dielektrischen Funktion

2.1 Maxwellsche Gleichungen, Zerlegung in longitudinale und transversale Anteile, äußere und induzierte Quellen

Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem Festkörper wird durch die Maxwellschen Gleichungen

$$(2.1a) \quad i \vec{q} \times \vec{H}(\vec{q}, \omega) = - \frac{i\omega}{c} \vec{D}(\vec{q}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \vec{j}(\vec{q}, \omega)$$

$$(2.1b) \quad i \vec{q} \vec{D}(\vec{q}, \omega) = 4\pi\sigma(\vec{q}, \omega)$$

$$(2.1c) \quad \vec{q} \times \vec{E}(\vec{q}, \omega) = \frac{\omega}{c} \vec{B}(\vec{q}, \omega)$$

$$(2.1d) \quad \vec{q} \vec{B}(\vec{q}, \omega) = 0$$

beschrieben, die wir gleich für die Fouriertransformierten der Felder formuliert haben.

Es ist wohlbekannt, daß die Felder $\vec{E}$ und $\vec{B}$ aus einem skalaren Potential φ und einem Vektorpotential $\vec{A}$ mittels

$$(2.2a) \quad \vec{E}(\vec{q}, \omega) = -i\vec{q}\varphi(\vec{q}, \omega) + \frac{i\omega}{c} \vec{A}(\vec{q}, \omega)$$

$$(2.2b) \quad \vec{B}(\vec{q}, \omega) = i\vec{q} \times \vec{A}(\vec{q}, \omega)$$

abgeleitet werden können.

Die in den vorstehenden Gleichungen auftretenden Vektorfelder $\vec{E}$, $\vec{D}$, $\vec{B}$ und $\vec{H}$ lassen sich jeweils in einen zum Ausbreitungsvektor $\vec{q}$ parallelen Anteil

$$(2.3) \quad \vec{F}_n := \frac{\vec{q}(\vec{q}\vec{F})}{q^2}$$

und einen dazu senkrechten Anteil

$$(2.4) \quad \vec{F}_{\perp} := \vec{F} - \frac{\vec{q}(\vec{q}\vec{F})}{q^2} = - \frac{\vec{q} \times (\vec{q} \times \vec{F})}{q^2}$$

aufspalten.

Hierdurch zerfallen die Maxwell'schen Gleichungen in das System

$$(2.5) \quad \vec{D}_{\parallel}(\vec{q}, \omega) = - \frac{4\pi i \vec{q} \sigma(\vec{q}, \omega)}{q^2} ; \quad \vec{B}_{\parallel}(\vec{q}, \omega) = 0 ,$$

das die elektrostatischen Phänomene bestimmt, und das System

$$(2.6) \quad i \vec{q} \times \vec{H}_{\perp}(\vec{q}, \omega) = - \frac{i\omega}{c} \vec{D}_{\perp}(\vec{q}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \vec{j}_{\perp}(\vec{q}, \omega) ;$$

$$\vec{q} \times \vec{E}_{\perp}(\vec{q}, \omega) = \frac{\omega}{c} \vec{B}_{\perp}(\vec{q}, \omega) ,$$

das elektromagnetische Phänomene beschreibt.

Dabei ist der longitudinale Anteil der Stromdichte $\vec{j}_{\parallel}$

durch die Fouriertransformierte der Kontinuitätsgleichung

$$(2.7) \quad \vec{q} \vec{j}_{\parallel}(\vec{q}, \omega) - \omega \sigma(\vec{q}, \omega) = 0$$

mit der Ladungsdichte verknüpft.

Zur Berechnung der DEF ist es zweckmäßig von den Maxwell'schen Gleichungen im Vakuum auszugehen (Lorentz'sches Konzept).

Dabei wird der Festkörper mikroskopisch als ein System geladener Teilchen betrachtet; der Unterschied zwischen $\vec{E}$ und $\vec{D}$ sowie $\vec{H}$ und $\vec{B}$ entfällt. Die Maxwell'schen Gleichungen erhalten dann die folgende Gestalt

$$(2.8a) \quad i \vec{q} \times \vec{B} = - \frac{i\omega}{c} \vec{E} + \frac{4\pi}{c} \vec{j}_{\text{tot}} \quad ; \quad i \vec{q} \cdot \vec{E} = 4\pi\sigma_{\text{tot}}$$

$$(2.8b) \quad \vec{q} \times \vec{E} = \frac{\omega}{c} \vec{B} \quad ; \quad \vec{q} \cdot \vec{B} = 0 .$$

Man beachte, daß die in den Festkörper einfallende elektromagnetische Welle durch das äußere elektrische Feld $\vec{E}_{\text{ext}}$ beschrieben wird. Durch die Einwirkung dieses Feldes entsteht ein induziertes Feld $\vec{E}_{\text{ind}}$. Das gesamte elektrische Feld, das aus $\vec{E}_{\text{ext}}$ und $\vec{E}_{\text{ind}}$ besteht, ist das elektrische Feld $\vec{E}$, das nun in den Maxwellschen Gl. (2.8a) und (2.8b) vorkommt

$$(2.9) \quad \vec{E}_{\text{tot}}(\vec{q}, \omega) = \vec{E}(\vec{q}, \omega) = \vec{E}_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) + \vec{E}_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega) .$$

Entsprechend sind die in den Gl. (2.8a) und (2.8b) auftretenden Quellen $\vec{j}_{\text{tot}}$ und σ_{tot} die Gesamtstromdichte bzw. die Gesamtladungsdichte, die sich durch

$$(2.10) \quad \vec{j}_{\text{tot}}(\vec{q}, \omega) = \vec{j}_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) + \vec{j}_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega)$$

und

$$(2.11) \quad \sigma_{\text{tot}}(\vec{q}, \omega) = \sigma_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) + \sigma_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega)$$

darstellen lassen. Dabei sind $\vec{j}_{\text{ext}}$ und σ_{ext} die äußeren, frei wählbaren Quellen, die zu äußeren Feldern ($\vec{E}_{\text{ext}}$ und $\vec{B}_{\text{ext}}$) führen, die ihrerseits durch Einwirkung auf die geladenen Teilchen Strom- und Ladungsdichte hervorrufen.

Zur Bestimmung des skalaren Potentials φ und des Vektor-

potentials $\vec{A}$ gehen wir folgendermaßen vor:

Wir setzen (2.2a) und (2.2b) in (2.8a) und (2.8b) ein und erhalten

$$(2.12a) \quad (q^2 - \frac{\omega^2}{c^2}) \vec{A}(\vec{q}, \omega) - [\vec{q} \vec{A}(\vec{q}, \omega) - \frac{\omega}{c} \varphi(\vec{q}, \omega)] \vec{q} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}_{\text{tot}}(\vec{q}, \omega)$$

$$(2.12b) \quad q^2 \varphi(\vec{q}, \omega) - \frac{\omega}{c} \vec{q} \vec{A}(\vec{q}, \omega) = 4\pi \sigma_{\text{tot}}(\vec{q}, \omega) .$$

Die Potentiale $\vec{A}$ und φ sind nicht eindeutig bestimmt. Die Gleichungen (2.12a) und (2.12b) sollen mit Hilfe von Eichtransformationen vereinfacht werden. Eine bekannte Eichung ist die Lorentzkonvention

$$(2.13) \quad \vec{q} \vec{A}(\vec{q}, \omega) = \frac{\omega}{c} \varphi(\vec{q}, \omega) .$$

Im folgenden benutzen wir jedoch die Coulomb-Eichung, die durch

$$(2.14) \quad \vec{q} \vec{A}(\vec{q}, \omega) = 0$$

definiert ist. Sie stellt sicher, daß das Vektorpotential $\vec{A}$ nur transversale Komponente enthält ($\vec{A} = \vec{A}_\perp$) .

Aus den Gl. (2.12a) und (2.12b) ergeben sich dann die elektromagnetischen Potentiale $\vec{A}$ und φ unter Beachtung von (2.14) gemäß

$$(2.15a) \quad \vec{A}_\perp(\vec{q}, \omega) = \frac{4\pi}{c} \frac{\vec{j}_{\text{tot}}(\vec{q}, \omega)_\perp}{q^2 - (\omega/c)^2} = \vec{A}_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega)_\perp + \vec{A}_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega)_\perp$$

$$(2.15b) \quad \varphi(\vec{q}, \omega) = \frac{4\pi\sigma_{\text{tot}}(\vec{q}, \omega)}{q^2} = \varphi_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) + \varphi_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega) ,$$

wobei die äußeren elektromagnetischen Potentiale durch

$$(2.16a) \quad \vec{A}_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega)_{\perp} = \frac{4\pi}{c} \frac{\vec{j}_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega)_{\perp}}{q^2 - (\omega/c)^2}$$

$$(2.16b) \quad \varphi_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) = \frac{4\pi}{q^2} \sigma_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega)$$

festgelegt sind. Als Folge dieser Quellen entstehen induzierte elektromagnetische Potentiale

$$(2.17a) \quad \vec{A}_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega)_{\perp} = \frac{4\pi}{c} \frac{\vec{j}_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega)_{\perp}}{q^2 - (\omega/c)^2}$$

$$(2.17b) \quad \varphi_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega) = \frac{4\pi\sigma_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega)}{q^2} .$$

Entsprechend erhält man aus (2.2) die folgende Zerlegung für die elektromagnetischen Felder

$$(2.18a) \quad \vec{E}_{\parallel}(\vec{q}, \omega) = -i\vec{q}\varphi(\vec{q}, \omega)$$

$$(2.18b) \quad \vec{E}_{\perp}(\vec{q}, \omega) = \frac{i\omega}{c} \vec{A}(\vec{q}, \omega) = \frac{i\omega}{c} \vec{A}_{\perp}(\vec{q}, \omega)$$

und

$$(2.19) \quad \vec{B}(\vec{q}, \omega) = \vec{B}_{\perp}(\vec{q}, \omega) = \frac{c}{\omega} \vec{q} \times \vec{E}_{\perp}(\vec{q}, \omega) .$$

2.2 Berechnung der transversalen mikroskopischen DEF *)

Zur Berechnung der transversalen mikroskopischen DEF bieten sich zwei Wege:

i) Entsprechend der vorhergehenden Überlegungen untersucht man die Antwort des Systems auf das äußere Feld $\vec{A}_{\text{ext}}$. Dieses Vorgehen erlaubt auch die transversalen magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen zu berücksichtigen; was insbesondere bei hoher Elektronengeschwindigkeit unabdingbar ist, weil in diesem Fall die magnetischen Wechselwirkungen ($\sim v^2/c^2$; siehe Bohm und Pines 1951) mit den Coulombschen Wechselwirkungen ($\sim 4\pi e^2/q^2$) vergleichbar werden.

ii) Man kann das Polarisationsfeld $\vec{A}_{\text{ind}}$, welches durch das äußere Feld induziert wird, als zusätzliches "äußeres" Feld ansehen und so die Antwort des Systems auf das effektive Feld (Gesamtfeld)

$$\vec{A} = \vec{A}_{\text{ext}} + \vec{A}_{\text{ind}}$$

berechnen. Diese Näherung führt zur sogenannten "Self-consistent-field"-Approximation (SCF-Approximation).

Wie wir noch sehen werden, ist die DEF bei Metallen im wesentlichen durch die Valenzelektronen bestimmt, deren Geschwindigkeit aber so klein ist, daß die magnetische Wechselwirkung vernachlässigt werden darf. Wir können also den etwas einfacheren Weg über das effektive Feld einschlagen.

*) Pines und Nozières (1966) ; Bross (1980, 1984)

2.2.1 Berechnung der transversalen DEF in der SCF-Approximation

Die SCF-Methode wurde bereits von Nozières und Pines (1958) und Ehrenreich und Cohen (1959) zur Untersuchung der Antwort von Elektronen auf eine longitudinale Störung entwickelt. Spätere Verallgemeinerungen, die lokale Feldkorrekturen mitberücksichtigen, wurden von Adler (1962), Wiser (1963) und Pine (1965) hergeleitet. Die Überlegungen dieser Autoren sollen hier weiterentwickelt werden, um die transversale DEF in der SCF-Näherung zu erhalten.

Die mit den Kristallelektronen wechselwirkenden, elektromagnetischen Felder werden durch die Potentiale $\vec{A}$ und φ beschrieben, die selbstkonsistent zu bestimmen sind.

Der Hamiltonoperator $\underline{H}$ für das System lautet

$$(2.20) \quad \underline{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left[\vec{p}_i - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_i, t) \right]^2 + \sum_{i=1}^N V_i(\vec{r}_i) + \underline{H}_{\text{Coul}}^0 + \sum_{i=1}^N e \varphi(\vec{r}_i, t),$$

wobei $V_i(\vec{r}_i)$ die potentielle Energie des i-ten Elektrons ist und $\underline{H}_{\text{Coul}}^0$ die Coulombsche Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Wir können (2.20) auch in der Form

$$(2.21) \quad \underline{H} = \underline{H}_0 + \underline{H}'$$

schreiben, wobei wir

$$(2.22) \quad \underline{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} + \sum_i V_i(\vec{r}_i) + \underline{H}_{\text{Coul}}^0$$

und

$$(2.23) \quad \underline{H}' = \sum_i \frac{1}{2m_i} \left[-\frac{e}{c} (\vec{p}_i \vec{A} + \vec{A} \vec{p}_i) + \frac{e^2}{2} \vec{A}^2 \right] + \sum_i e \varphi$$

gesetzt haben.

Da wir uns nur für die lineare Antwort interessieren, werden wir im folgenden das quadratische Glied in $\vec{A}$ vernachlässigen. Weiter wählen wir die spezielle Coulombsche Eichung

$$(2.24) \quad \vec{\nabla} \vec{A} = 0$$

mit

$$(2.25) \quad \varphi(\vec{r}_1, t) = 0 \quad .$$

Der Hamiltonoperator für die Störung lautet dann

$$(2.26) \quad \underline{H}' = -\frac{e}{c} \sum_i \frac{1}{m_i} \vec{A}(\vec{r}_i, t) \vec{p}_i \quad .$$

Er läßt sich in der Sprache der 2. Quantisierung auch in der Form

$$(2.27) \quad \underline{H}' = -\frac{e}{c} \int \vec{A}(\vec{r}, t) \vec{j}^0(\vec{r}) d^3r$$

darstellen. Im Sinne der linearen Antworttheorie ist unter dem Integral der Operator der Stromdichte $\vec{j}^0$ für den feldfreien Fall einzusetzen

$$(2.28) \quad \vec{j}^0(\vec{r}) = \frac{1}{2m} [\psi^+(\vec{r}) \vec{p} \psi(\vec{r}) + (\vec{p} \psi(\vec{r}))^+ \psi(\vec{r})] \quad .$$

Im folgenden benötigen wir noch den Stromdichteoperator bei Anwesenheit des elektromagnetischen Feldes, der durch

$$(2.29) \quad \vec{j}(\vec{r}) = \vec{j}^0(\vec{r}) - \frac{e}{mc} \vec{A}(\vec{r}, t) \rho(\vec{r})$$

definiert ist. Hierbei ist ρ der Operator der gesamten Dichte.

Solange wir nur an der linearen Antwort interessiert sind, können wir die Zeitabhängigkeit des Vektorpotentials in der folgenden Form schreiben

$$(2.30) \quad \vec{A}(\vec{r}, t) = (\vec{A}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} + \vec{A}^*(\vec{r}, \omega) e^{i\omega t}) e^{\eta t}$$

($\eta \rightarrow 0^+$, adiabatischer Einschaltparameter).

Die Berechnung der linearen Antwort des Systems erfolgt im üblichen Schema der zeitabhängigen Störungstheorie:

Sei zur Zeit $t = -\infty$ das System im Grundzustand $|n^0\rangle$ mit der Energie E_{n^0} . Nach dem Einschalten der Störung ($t > -\infty$) geht die Wellenfunktion des Grundzustandes in

$$(2.31) \quad |\phi(t)\rangle = |n^0\rangle e^{-iE_{n^0}t/\hbar} + \sum_{n \neq n^0} a_n(t) |n\rangle e^{-iE_n t/\hbar}$$

über. Dabei gilt die Anfangsbedingung

$$(2.32) \quad \lim_{t \rightarrow -\infty} a_n(t) = 0.$$

Die gestörte Wellenfunktion $|\phi(t)\rangle$ genügt der Schrödinger-Gleichung

$$(2.33) \quad [\underline{H}_0 + \underline{H}'] |\phi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi(t)\rangle.$$

Sie liefert nach kurzer Zwischenrechnung die zeitabhängigen Amplituden $a_n(t)$ (in 1. Ordnung)

$$(2.34) \quad a_n(t) = \frac{e}{c} \int d^3r \left\{ \frac{\vec{A}(\vec{r}, \omega) \langle n | \vec{j}^0(\vec{r}) | n^0 \rangle}{E_n - E_{n^0} - \hbar\omega - i\hbar\eta} e^{it(E_n - E_{n^0} - \hbar\omega - i\hbar\eta)/\hbar} + \frac{\vec{A}^*(\vec{r}, \omega) \langle n | \vec{j}^0(\vec{r}) | n^0 \rangle}{E_n - E_{n^0} + \hbar\omega - i\hbar\eta} e^{it(E_n - E_{n^0} + \hbar\omega - i\hbar\eta)/\hbar} \right\}.$$

Durch die äußere Störung wird eine induzierte Stromdichte hervorgerufen, so daß sich für die Gesamtstromdichte der Kristallelektronen ergibt

$$(2.35) \quad \vec{j}_{\text{Krist}}(\vec{r}, t) = e \langle \phi(t) | \vec{j}(\vec{r}) | \phi(t) \rangle = e \langle n^0 | \vec{j}(\vec{r}) | n^0 \rangle + \vec{j}_{\text{ind}}(\vec{r}, t),$$

wobei die induzierte Stromdichte (in 1. Ordnung) gegeben ist durch

$$(2.36) \quad \vec{j}_{\text{ind}}(\vec{r}, t) = e \sum_{n \neq n^0} \left\{ a_n(t) \langle n^0 | \vec{j}^0(\vec{r}) | n \rangle e^{-i(E_n - E_{n^0})t/\hbar} + a_n^*(t) \langle n | \vec{j}^0(\vec{r}) | n^0 \rangle e^{i(E_n - E_{n^0})t/\hbar} \right\} - \frac{e^2}{mc} \left\{ \vec{A}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} + \vec{A}^*(\vec{r}, \omega) e^{i\omega t} \right\} e^{\eta t} \langle n^0 | \rho(\vec{r}) | n^0 \rangle.$$

Da wir uns nur für die lineare Antwort des Systems interessieren, wird im letzten Ausdruck nur die Teilchendichte des ungestörten (feldfreien) Zustandes benötigt.

Setzen wir (2.34) in (2.36) ein, so können wir die Zeitintegration ausführen. Die induzierte Stromdichte kann dann auch in der Form

$$(2.37) \quad \vec{j}_{\text{ind}}(\vec{r}, t) = [\vec{j}_{\text{ind}}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} + \vec{j}_{\text{ind}}^*(\vec{r}, \omega) e^{i\omega t}] e^{nt}$$

geschrieben werden, wobei die Vorfaktoren durch

$$(2.38) \quad \vec{j}_{\text{ind}}(\vec{r}, \omega) = \frac{e^2}{c} \int d^3 r' [\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) - \frac{1}{m} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \langle n^0 | \rho(\vec{r}') | n^0 \rangle] \vec{A}(\vec{r}', \omega)$$

definiert sind. Als Abkürzung haben wir die Strom-Strom-Korrelationsfunktion χ eingeführt, für die wir die Darstellung

$$(2.39) \quad \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_{n \neq n^0} \left[\frac{\langle n | \vec{j}^0(\vec{r}') | n^0 \rangle \langle n^0 | \vec{j}^0(\vec{r}) | n \rangle}{E_n - E_{n^0} - \hbar\omega - i\hbar\eta} + \frac{\langle n^0 | \vec{j}^0(\vec{r}') | n \rangle \langle n | \vec{j}^0(\vec{r}) | n^0 \rangle}{E_n - E_{n^0} + \hbar\omega + i\hbar\eta} \right]$$

finden.

Der Translationssymmetrie des Kristalls entsprechend führt man zweckmäßigerweise die folgenden Fourierentwicklungen ein

$$(2.40a) \quad \vec{j}^0(\vec{r}) = \frac{1}{V_0} \sum_{\vec{q}} \vec{j}^0(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}}$$

$$(2.40b) \quad \vec{A}(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{V_0} \sum_{\vec{q}} \vec{A}(\vec{q}, \omega) e^{i\vec{q}\vec{r}}$$

$$(2.40c) \quad \delta(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{V_0} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')}$$

$$(2.40d) \quad \rho(\vec{r}) = \frac{1}{V_0} \sum_{\vec{q}} \rho(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}}$$

$$(2.40e) \quad \vec{j}_{\text{ind}}(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{V_0} \sum_{\vec{q}} \vec{j}_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega) e^{i\vec{q}\vec{r}} .$$

Dabei ist V_0 gegeben durch

$$(2.41) \quad V_0 = NV_c$$

mit

$$(2.42) \quad V_c = \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) .$$

$\vec{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$) bezeichnet die primitiven Gittervektoren eines Bravaisgitters, V_c das Volumen der primitiven Elementarzelle und V_0 das Volumen des Makroblocks, der durch die Grundtranslationen $N_i \vec{a}_i$ aufgespannt wird ($N = N_1 N_2 N_3$).

Die Fouriertransformierte der induzierten Stromdichte

$\vec{j}_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega)$ lautet dann

$$(2.43) \quad \vec{j}_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega) = \frac{e^2}{V_0 c} \sum_{\vec{q}'} [\chi(\vec{q}, \vec{q}', \omega) - \frac{1}{m} \langle n^0 | \rho(\vec{q} - \vec{q}') | n^0 \rangle] \vec{A}(\vec{q}', \omega) .$$

Dabei ist

$$(2.44) \quad \chi(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = \sum_{n \neq n^0} \left[\frac{\langle n^0 | \tilde{j}^0(\vec{q}) | n \rangle \langle n | \tilde{j}^{0+}(\vec{q}') | n^0 \rangle}{E_n - E_{n^0} - \hbar\omega - i\hbar\eta} + \frac{\langle n^0 | \tilde{j}^{0+}(\vec{q}') | n \rangle \langle n | \tilde{j}^0(\vec{q}) | n^0 \rangle}{E_n - E_{n^0} + \hbar\omega + i\hbar\eta} \right] .$$

Da wir das skalare Potential Null gesetzt haben, können wir das Vektorpotential mittels (2.18b) durch das elektrische Feld $\vec{E}$ ausdrücken

$$(2.45) \quad \vec{A}(\vec{q}, \omega) = \frac{c}{i\omega} \vec{E}(\vec{q}, \omega)$$

und finden den folgenden linearen Zusammenhang

$$(2.46) \quad \vec{j}_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega) = \sum_{\vec{q}'} \underline{\sigma}_{\text{SCF}}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) \vec{E}(\vec{q}', \omega) ,$$

wobei

$$(2.47) \quad \underline{\sigma}_{\text{SCF}}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = \frac{1}{V_0} \frac{e^2}{i\omega} [\chi(\vec{q}, \vec{q}', \omega) - \frac{1}{m} \langle n^0 | \rho(\vec{q} - \vec{q}') | n^0 \rangle] .$$

$\underline{\sigma}_{\text{SCF}}$ wird als transversaler Leitfähigkeitstensor bezeichnet, der den Zusammenhang zwischen der induzierten Stromdichte und dem selbstkonsistenten Feld vermittelt.

Um einen expliziten Ausdruck für die transversale DEF in der SCF-Näherung zu bekommen, ist es zweckmäßig - neben den Maxwell'schen Gleichungen (2.8a) und (2.8b) - das Verschiebungsfeld $\vec{D}$ in der Form

$$(2.48) \quad \vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, t) + 4\pi \vec{P}(\vec{r}, t)$$

einzuführen, wobei der Polarisationsvektor $\vec{P}$ durch

$$(2.49) \quad \vec{j}_{\text{ind}}(\vec{r}, t) = \partial_t \vec{P}(\vec{r}, t) + c \vec{\nabla} \times \vec{M}$$

definiert wird (Nozières und Pines 1959, Rukhadze und Silin 1961, Pines 1964, Pines und Nozières 1966, Geiger 1968,

Wooten 1972 und Agranovich und Ginzburg 1984). Bei der vorliegenden Untersuchung werden die magnetischen Effekte als sehr klein betrachtet; dies erlaubt uns den Magnetisationsvektor $\vec{M}$ in (2.49) zu vernachlässigen. Wir erhalten damit

$$(2.50) \quad \partial_t \vec{D}(\vec{r}, t) = \partial_t \vec{E}(\vec{r}, t) + 4\pi \vec{j}_{\text{ind}}(\vec{r}, t)$$

und weiter durch Fouriertransformation

$$(2.51) \quad \vec{D}(\vec{q}, \omega) = \vec{E}(\vec{q}, \omega) + \frac{4\pi i}{\omega} \vec{j}_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega) .$$

Setzt man die Darstellung $\vec{j}_{\text{ind}}$ gemäß (2.46) ein, so erhält man schließlich

$$(2.52) \quad \vec{D}(\vec{q}, \omega) = \sum_{\vec{q}'} \underline{\varepsilon}_{\text{SCF}}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) \vec{E}(\vec{q}', \omega) .$$

Zwischen dem äußeren Feld $\vec{D}$ und dem Gesamtfeld $\vec{E}$ besteht also ein Zusammenhang, der durch die tensorielle Größe $\underline{\varepsilon}_{\text{SCF}}$ charakterisiert wird. $\underline{\varepsilon}_{\text{SCF}}$ wird als transversaler dielektrischer Tensor definiert; er beschreibt die transversale Antwort auf eine transversale äußere Störung im Rahmen der SCF-Näherung und ist gegeben durch

$$\begin{aligned} (2.53) \quad \underline{\varepsilon}_{\text{SCF}}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) &= \underline{1} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} + \frac{4\pi i}{\omega} \underline{\sigma}_{\text{SCF}}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) \\ &= \underline{1} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} + \frac{4\pi e^2}{V_0 \omega^2} [\chi(\vec{q}, \vec{q}', \omega) \\ &\quad - \frac{1}{m} \langle n^0 | \rho(\vec{q} - \vec{q}') | n^0 \rangle] . \end{aligned}$$

2.2.2 Berechnung von ϵ_{SCF} in Hartreescher Näherung und Anwendung auf Kristalle

In der Hartree-Näherung wird $|\ln\rangle$ durch eine Slaterdeterminante approximiert, in die geeignet gewählte Einteilchenwellenfunktionen eingesetzt werden.

Stellen wir den Operator des Wellenfeldes gemäß

$$(2.54) \quad \psi(\vec{r}, \xi) = \sum_{k, \sigma} \varphi_{k\sigma}(\vec{r}, \xi) c_{k\sigma}$$

durch Einteilchenwellenfunktionen

$$(2.55) \quad \varphi_{k\sigma}(\vec{r}, \xi) = \langle \vec{r} | k \rangle \delta_{\sigma \xi}$$

dar, so erhalten wir für den Operator der Stromdichte

$$(2.56) \quad \vec{j}^0(\vec{r}) = \frac{1}{2m} \sum_{k, k', \sigma} [\langle k' | \vec{r} \rangle \vec{p} \langle \vec{r} | k \rangle + (\vec{p} \langle \vec{r} | k' \rangle)^* \langle \vec{r} | k \rangle] c_{k', \sigma}^{\dagger} c_{k\sigma}$$

und für den Operator der Teilchendichte

$$(2.57) \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{k, k', \sigma} \langle k' | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | k \rangle c_{k', \sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} \quad .$$

Dabei bezeichnet ξ eine Spinvariable und k eine (i.a. mehrkomponentige) Quantenzahl, mit der die Eigenfunktionen $\langle \vec{r} | k \rangle$ und die Energieeigenwerte ϵ_k indiziert werden.

Die entsprechenden Fouriertransformierten $\vec{j}^0(\vec{q})$ und $\rho(\vec{q})$

schreiben sich

$$(2.58a) \quad \tilde{j}^{\circ}(\vec{q}) = \frac{1}{2m} \sum_{k, k', \sigma} \langle k' | e^{-i\vec{q}\vec{r}} \tilde{p} + \tilde{p} e^{-i\vec{q}\vec{r}} | k \rangle \tilde{c}_k^+ \tilde{c}_{k\sigma}$$

$$(2.58b) \quad \tilde{\rho}(\vec{q}) = \sum_{k, k', \sigma} \langle k' | e^{-i\vec{q}\vec{r}} | k \rangle \tilde{c}_k^+ \tilde{c}_{k\sigma} .$$

In der Hartree-Näherung treten in den Matrixelementen

$$(2.59) \quad \langle n | \tilde{j}^{\circ}(\vec{q}) | n^{\circ} \rangle = \frac{1}{2m} \sum_{k, k', \sigma} \langle k' | e^{-i\vec{q}\vec{r}} \tilde{p} + \tilde{p} e^{-i\vec{q}\vec{r}} | k \rangle \langle n | \tilde{c}_k^+ \tilde{c}_{k\sigma} | n^{\circ} \rangle$$

nur solche Beiträge auf, die von Teilchen-Loch-Anregungen her-
rühren; vernachlässigt man die Teilchen-Loch-Wechselwirkungs-
energie, d.h.

$$(2.60) \quad E_n - E_{n^{\circ}} \simeq \epsilon_{k'} - \epsilon_k ,$$

so erhält man

$$(2.61) \quad \sum_{n \neq n^{\circ}} \frac{|n\rangle \langle n | \tilde{j}_{\mu}^{\circ}(\vec{q}) | n^{\circ} \rangle}{E_n - E_{n^{\circ}} + \hbar\omega + i\hbar\eta} = \frac{1}{2m} \sum_{k, k', \sigma} \frac{\langle k' | e^{-i\vec{q}\vec{r}} \tilde{p}_{\mu} + \tilde{p}_{\mu} e^{-i\vec{q}\vec{r}} | k \rangle}{\epsilon_{k'} - \epsilon_k + \hbar\omega + i\hbar\eta} *$$

$$\sqrt{n_{k\sigma}^{\circ} (1 - n_{k', \sigma}^{\circ})} | \dots n_{k\sigma}^{\circ} - 1 \dots n_{k\sigma}^{\circ} + 1 \rangle$$

und schließlich nach (2.44)

$$\begin{aligned}
 (2.62) \quad \chi(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = & \frac{1}{(2m)^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma} \left[\frac{\langle \vec{k}' | e^{-i\vec{q}\vec{r}} \vec{p}_{\vec{\mu}} + \vec{p}_{\vec{\mu}} e^{-i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | e^{i\vec{q}'\vec{r}} \vec{p}_{\vec{\nu}} + \vec{p}_{\vec{\nu}} e^{i\vec{q}'\vec{r}} | \vec{k}' \rangle}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega + i\hbar\eta} \right. \\
 & + \left. \frac{\langle \vec{k} | e^{-i\vec{q}\vec{r}} \vec{p}_{\vec{\mu}} + \vec{p}_{\vec{\mu}} e^{-i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | e^{i\vec{q}'\vec{r}} \vec{p}_{\vec{\nu}} + \vec{p}_{\vec{\nu}} e^{i\vec{q}'\vec{r}} | \vec{k} \rangle}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega - i\hbar\eta} \right] \\
 & * n_{\vec{k}\sigma}^0 (1 - n_{\vec{k}'\sigma}^0) .
 \end{aligned}$$

Ferner ergibt sich für die Matrixelemente des Dichteoperators im Grundzustand

$$\begin{aligned}
 (2.63) \quad \langle n^0 | \rho(\vec{q}) | n^0 \rangle &= \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma} \langle \vec{k}' | e^{-i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k} \rangle \langle n^0 | c_{\vec{k}', \sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} | n^0 \rangle \\
 &= \sum_{\vec{k}, \sigma} \langle \vec{k} | e^{-i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k} \rangle n_{\vec{k}\sigma}^0 .
 \end{aligned}$$

Wie man leicht sieht, ist diese Summe gerade die Fourier-transformierte der Gesamtladungsdichte. Dabei bezeichnet $n_{\vec{k}\sigma}^0$ den Erwartungswert des Besetzungszahloperators im Grundzustand.

Setzen wir nun für die Quantenzahl $\vec{k} = (n, \vec{k})$ und für die Eigenfunktionen $\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \langle \vec{r} | n, \vec{k} \rangle$ ($\vec{k}$ ist der Wellenvektor aus der 1. BZ und n der Bandindex), so gewinnen wir den folgenden Ausdruck für die DEF

$$(2.64) \quad \varepsilon_{\text{SCF}}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = \frac{1}{\omega} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} + \frac{4\pi e^2}{V\omega^2} \left[\chi(\vec{q}, \vec{q}', \omega) - \frac{2}{m} \sum_{\vec{k}, n} \langle n\vec{k} | e^{-i(\vec{q}-\vec{q}')\vec{r}} | n\vec{k} \rangle f(\varepsilon_{n\vec{k}}) \right],$$

wobei χ durch

$$(2.65) \quad \chi(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = \frac{2}{(2m)^2} \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{k}' \\ n, n'}} \left[\frac{\langle n'\vec{k}' | e^{-i\vec{q}\vec{r}}_{\vec{p}_{\mu}} + \vec{p}_{\mu} e^{-i\vec{q}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle \langle n\vec{k} | e^{i\vec{q}'\vec{r}}_{\vec{p}_{\nu}} + \vec{p}_{\nu} e^{i\vec{q}\vec{r}} | n'\vec{k}' \rangle}{\varepsilon_{n'\vec{k}'} - \varepsilon_{n\vec{k}} + \hbar\omega + i\hbar\eta} + \frac{\langle n\vec{k} | e^{-i\vec{q}\vec{r}}_{\vec{p}_{\mu}} + \vec{p}_{\mu} e^{-i\vec{q}'\vec{r}} | n'\vec{k}' \rangle \langle n'\vec{k}' | e^{i\vec{q}'\vec{r}}_{\vec{p}_{\nu}} + \vec{p}_{\nu} e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle}{\varepsilon_{n'\vec{k}'} - \varepsilon_{n\vec{k}} - \hbar\omega - i\hbar\eta} \right] \\ * f(\varepsilon_{n\vec{k}}) [1 - f(\varepsilon_{n'\vec{k}'})]$$

gegeben ist. In (2.65) sowie im zweiten Term von (2.64) rührt der Faktor 2 vom Spin her und $f(\varepsilon_{n\vec{k}})$ bezeichnet die Fermi-verteilungsfunktion. Es wird gesetzt $n_{n\vec{k}}^0 = f(\varepsilon_{n\vec{k}})$.

Nozières und Pines (1959) haben die transversale DEF

$\varepsilon_{\text{RPA}}(\vec{q}, \omega)$ im Rahmen der sog. "random-phase approximation" bestimmt. Im Falle $\vec{q} = \vec{q}'$ stimmt die Gleichung (2.64) mit diesem RPA-Ausdruck überein. Der Kürze halber werden wir im folgenden die Indizierung "SCF" weglassen.

Durch Umindizieren der Form $(n'\vec{k}') \rightarrow (n\vec{k})$ im ersten Term von (2.65) erhalten wir

$$(2.66) \quad \chi_{\vec{q}, \vec{q}', \omega} =$$

$$\frac{2}{(2m)^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', n, n'} \frac{\langle n\vec{k} | e^{-i\vec{q}\vec{r}} \tilde{p}_{\mu} + \tilde{p}_{\mu} e^{-i\vec{q}'\vec{r}} | n'\vec{k}' \rangle \langle n'\vec{k}' | e^{i\vec{q}'\vec{r}} \tilde{p}_{\nu} + \tilde{p}_{\nu} e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle}{\epsilon_{n'\vec{k}'} - \epsilon_{n\vec{k}} - \hbar\omega - i\hbar\eta} \cdot [f(\epsilon_{n\vec{k}}) - f(\epsilon_{n'\vec{k}'})] \quad *$$

Ausgehend von der Translationssymmetrie der Blochfunktionen

$$(2.67) \quad \langle \vec{r} + \vec{R} | n\vec{k} \rangle = e^{i\vec{k}\vec{R}} \langle \vec{r} | n\vec{k} \rangle \quad ,$$

wobei $\vec{R}$ ein Gittervektor im Ortsraum ist, stellt man fest, daß die in (2.66) auftretenden Matrixelemente sich gemäß

$$(2.68a) \quad \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{q}\vec{r}} \tilde{p}_{\mu} + \tilde{p}_{\mu} e^{-i\vec{q}'\vec{r}} | n'\vec{k}' \rangle =$$

$$\sum_{\vec{K}} \delta_{\vec{k}+\vec{q}, \vec{k}'+\vec{K}} \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{q}\vec{r}} \tilde{p}_{\mu} + \tilde{p}_{\mu} e^{-i\vec{q}'\vec{r}} | n', \vec{k}+\vec{q}-\vec{K} \rangle$$

$$(2.68b) \quad \langle n'\vec{k}' | e^{i\vec{q}'\vec{r}} \tilde{p}_{\nu} + \tilde{p}_{\nu} e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle =$$

$$\sum_{\vec{K}'} \delta_{\vec{k}+\vec{q}', \vec{k}'-\vec{K}'} \langle n', \vec{k}+\vec{q}'+\vec{K}' | e^{i\vec{q}'\vec{r}} \tilde{p}_{\nu} + \tilde{p}_{\nu} e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$$

$$(2.68c) \quad \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{q}\vec{r}} \vec{p}_{\mu} + \vec{p}_{\mu} e^{-i\vec{q}\vec{r}} | n', \vec{k}' \rangle \langle n', \vec{k}' | e^{i\vec{q}'\vec{r}} \vec{p}_{\nu} + \vec{p}_{\nu} e^{i\vec{q}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle =$$

$$\sum_{\vec{K}} \delta_{\vec{k}+\vec{q}, \vec{k}'+\vec{K}} \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{q}\vec{r}} \vec{p}_{\mu} + \vec{p}_{\mu} e^{-i\vec{q}\vec{r}} | n', \vec{k}+\vec{q}-\vec{K} \rangle *$$

$$\langle n', \vec{k}+\vec{q}-\vec{K} | e^{i\vec{q}'\vec{r}} \vec{p}_{\nu} + \vec{p}_{\nu} e^{i\vec{q}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$$

darstellen lassen. Dabei sind die reziproken Gittervektoren $\vec{K}$ und $\vec{K}'$ so zu wählen, daß $(\vec{k} + \vec{q} - \vec{K})$ innerhalb der 1. Brillouinzone liegt.

Zerlegen wir nun weiter die beiden Vektoren $\vec{q}$ und $\vec{q}'$ gemäß

$$(2.69) \quad \vec{q} = \vec{q}_r + \vec{G} \quad \text{und} \quad \vec{q}' = \vec{q}'_r + \vec{G}'$$

in die auf die 1. Brillouinzone reduzierten Vektoren $\vec{q}_r$ und $\vec{q}'_r$ und die reziproken Gittervektoren $\vec{G}$ und $\vec{G}'$, so sehen wir, daß $\vec{q}_r = \vec{q}'_r$ gelten muß. Wir bekommen daher

$$(2.70) \quad \chi_{\mu\nu}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) =$$

$$\frac{2}{(2m)^2} \sum_{\vec{k}, n, n'} \langle n\vec{k} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} \vec{p}_{\mu} + \vec{p}_{\mu} e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | n', \vec{k}+\vec{q}+\vec{G}^* \rangle$$

$$* \langle n', \vec{k}+\vec{q}+\vec{Q}^* | e^{i(\vec{q}+\vec{G}')\vec{r}} \vec{p}_{\nu} + \vec{p}_{\nu} e^{i(\vec{q}+\vec{G}')\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$$

$$* \frac{[f(\epsilon_{n\vec{k}}) - f(\epsilon_{n', \vec{k}+\vec{q}+\vec{Q}^*})]}{\epsilon_{n', \vec{k}+\vec{q}+\vec{Q}^*} - \epsilon_{n\vec{k}} - \hbar\omega - i\hbar\eta}.$$

Damit erhalten wir den endgültigen Ausdruck für die transversale DEF

$$(2.71) \quad \epsilon_{\mu\nu}(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}', \omega) = \left[\frac{1}{V_0} \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \frac{8\pi e^2}{V_0 \omega^2} \sum_{\vec{k}, n} \langle n\vec{k} | e^{-i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} | n\vec{k} \rangle f(\epsilon_{n\vec{k}}) \right] \delta_{\mu\nu} \\ + \frac{4\pi e^2}{V_0 \omega^2} \chi_{\mu\nu}(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}', \omega) .$$

In Gl. (2.70) sorgt der reziproke Gittervektor $\vec{Q}^*$ dafür, daß der Vektor $(\vec{k} + \vec{q} + \vec{Q}^*)$ in der 1. BZ liegt.

Im langwelligen Grenzfall $\vec{q} = 0$ und bei Vernachlässigung der lokalen Feldkorrekturen ($\vec{G} = \vec{G}' = 0$) geht der Tensor $\epsilon_{\mu\nu}(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}', \omega)$ in $\epsilon_{\mu\nu}(0, 0, \omega)$ über. Wir nutzen dann zweckmäßigerweise aus, daß sich $\epsilon_{\mu\nu}(0, 0, \omega)$ für Kristalle des kubischen Systems auf einen Kugeltensor reduziert und erhalten für die DEF den besonderen Ausdruck

$$(2.72) \quad \epsilon_{\mu\nu}(0, 0, \omega) = \left[1 - \frac{8\pi e^2}{mV_0 \omega^2} \sum_{\vec{k}, n} f(\epsilon_{n\vec{k}}) + \frac{4\pi e^2}{V_0 \omega^2} \chi(0, 0, \omega) \right] \delta_{\mu\nu} \\ = \left[1 - \frac{4\pi N e^2}{mV_0 \omega^2} + \frac{4\pi e^2}{V_0 \omega^2} \chi(0, 0, \omega) \right] \delta_{\mu\nu} ,$$

wobei

$$(2.73) \quad \chi(0, 0, \omega) = \frac{2}{3m^2} \sum_{\vec{k}, n, n'} \frac{|\langle n\vec{k} | \vec{p}_\mu | n'\vec{k} \rangle|^2}{\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \hbar\omega - i\hbar\eta} [f(\epsilon_{n\vec{k}}) - f(\epsilon_{n'\vec{k}})]$$

gilt und N die Zahl der Elektronen im Volumen V_0 ist. Die letzte Summe spalten wir in zwei Teilsummen auf, wobei die erste den Faktor $f(\epsilon_{n\vec{k}})$ und die zweite den Faktor $f(\epsilon_{n'\vec{k}})$ enthält. In der zweiten Teilsumme machen wir die Substitutionen $n \rightarrow n'$ und $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$. Nun haben wir aber als Folge der Invarianz gegenüber Zeitinversion

$$\langle \vec{r} | n, -\vec{k} \rangle = \langle \vec{r} | n\vec{k} \rangle^* \quad ; \quad \epsilon_{n, -\vec{k}} = \epsilon_{n\vec{k}} .$$

Es gilt deshalb für die Matrixelemente

$$\langle n', -\vec{k} | \hat{p}_\mu | n, -\vec{k} \rangle = -\langle n\vec{k} | \hat{p}_\mu | n'\vec{k} \rangle ,$$

so daß wir erhalten

$$(2.74) \quad \chi(0,0,\omega) = \frac{2}{3m^2} \sum_{\vec{k}, n, n'} f(\epsilon_{n\vec{k}}) |\langle n\vec{k} | \hat{p}_\mu | n'\vec{k} \rangle|^2 \cdot \\ \left[\frac{1}{\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \hbar\omega - i\hbar\eta} + \frac{1}{\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}} + \hbar\omega + i\hbar\eta} \right] .$$

Die quantitative Berechnung der DEF $\epsilon(0,0,\omega)$ gemäß Gl.

(2.72) untergliedern wir in die folgenden drei Punkte:

- (i) die Energiebandstruktur $\epsilon_{n\vec{k}}$ sowie die zugehörigen Eigenfunktionen $\langle \vec{r} | n\vec{k} \rangle$ für ein Netz von $\vec{k}$ -Vektoren
- (ii) die Matrixelemente des Impulsoperators $\langle n'\vec{k} | \hat{p}_\mu | n\vec{k} \rangle$

(iii) Die Integration über die besetzten $\vec{k}$ -Zustände in der 1. Brillouinzone.

Zur Bestimmung der Daten i) wird das MAPW-Verfahren von Bross (1964, 1968) verwendet (Abschnitt 3). Verschiedene Methoden für die Berechnung der Matrixelemente $\langle n' \vec{k} | \vec{E} | n \vec{k} \rangle$ werden in Abschnitt 5 vorgestellt. Die im $\vec{k}$ -Raum auszuführende Integration wird in Abschnitt 4 besprochen.

2.2.3 Verknüpfung der transversalen mikroskopischen DEF mit anderen physikalischen Erscheinungen

Die DEF beschreibt die Antwort von Kristallelektronen auf eine äußere Störung, die durch die Wellenzahl $\vec{q}$ und die Frequenz ω charakterisiert ist. Man kann aber die Frage stellen, unter welchen Voraussetzungen in einem Festkörper elektromagnetische Wellen von sich aus, ohne ein äußeres Feld, existieren können. Dazu setzen wir $\vec{j}_{\text{ext}}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) = 0$ und erhalten durch Kombination von (2.15a), (2.16a), (2.17a), (2.45), (2.46) und (2.53)

$$(2.75) \quad \sum_{\vec{G}'} [(\vec{q} + \vec{G}')^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega)] \vec{E}(\vec{q} + \vec{G}', \omega) = 0 \quad ,$$

d.h.

$$(2.76) \quad \text{Det} | (\vec{q} + \vec{G}')^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) | = 0 \quad .$$

Gl. (2.76) ist die charakteristische Dispersionsbeziehung für transversale elektromagnetische Wellen im Kristall.*) Ihre Lösung ergibt alle kollektiven transversalen Anregungszustände, die sich im Kristall ausbreiten können. Als Elementaranregungen sind u.a. die sog. Polaritonen bekannt.

Im Falle eines homogenen Mediums ($\vec{G} = \vec{G}' = 0$) vereinfacht sich (2.76) zu **)

$$(2.77) \quad \omega^2 = \frac{c^2 q^2}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} .$$

Schließlich ist die transversale DEF sehr wichtig für die Diskussion optischer Experimente eines Festkörpers, die einen Einblick in den langwelligen Grenzfall geben. Wie wir schon erwähnt haben, geht die DEF für $\vec{q} \rightarrow 0$ in eine skalare Funktion $\epsilon(\omega)$ über. Der Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil der DEF $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ und den optischen Konstanten n (Brechungsindex) und K (Extinktionskoeffizient) ergibt sich aus der Relation

$$(2.78) \quad \epsilon(\omega) = [n(\omega) + iK(\omega)]^2 .$$

*) Pick (1972) ; Bross (1980, 1984)

**) Pines und Nozières (1966)

Wir finden dann

$$(2.79a) \quad \epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - K^2(\omega)$$

$$(2.79b) \quad \epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)K(\omega) \quad .$$

Die Auflösung der beiden Gleichungen nach n und K lautet

$$(2.80a) \quad n^2(\omega) = \frac{1}{2} [\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}]$$

$$(2.80b) \quad K^2(\omega) = \frac{1}{2} [-\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}] \quad .$$

Man beachte, daß die Parameter n und K durch die Dispersionsrelationen

$$(2.81a) \quad n^2(\omega) - K^2(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' 2n(\omega') K(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} + \text{const.}$$

$$(2.81b) \quad 2n(\omega)K(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{[n^2(\omega') - K^2(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

miteinander verknüpft sind.

Wesentliche Methoden zur experimentellen Bestimmung der optischen Konstanten ^{*)} sind Absorptions- und Reflexionsmessungen, sowie Messungen von Energieverlusten.

i) Absorptionsmessungen

Bei diesem Experiment wird derjenige Bruchteil der Energie gemessen, der in einer dünnen Schicht absorbiert wird. Ein

^{*)} Bassani (1970), Weaver et al (1981)

Maß hierfür ist der Absorptionskoeffizient $\alpha(\omega)$, der mit dem Extinktionskoeffizienten K durch die Relation

$$(2.82) \quad \alpha(\omega) = \frac{2K(\omega) \omega}{c}$$

verknüpft ist. Der Nachteil solcher Messungen ist, daß man nur eine Konstante direkt gewinnen kann.

ii) Reflexionsmessungen

Hierbei wird das Verhältnis der reflektierten zu einfallender Intensität gemessen. Dieses Verhältnis wird als Reflexionsvermögen bezeichnet und ist bei senkrechter Inzidenz durch

$$(2.83) \quad R(\omega) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + K^2(\omega)}{(n(\omega) + 1)^2 + K^2(\omega)}$$

gegeben.

Eine weitere Größe ist der Phasenwinkel θ zwischen reflektierter und einfallender Amplitude

$$(2.84) \quad \operatorname{tg} \theta(\omega) = \frac{2 K(\omega)}{n^2(\omega) + K^2(\omega) - 1}.$$

Auf die Messung dieses Phasenwinkels kann man verzichten, wenn man von Dispersionsrelationen Gebrauch macht, die es gestatten, aus der Frequenzabhängigkeit des Reflexionskoeffizienten diesen Winkel mittels der Relation ⁺⁺⁾

⁺⁺⁾ Pohl (1967); Wooten (1972)

$$(2.85) \quad \theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln \sqrt{R(\omega')}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

zu bestimmen. Aus (2.83) und (2.84) kann dann die Frequenzabhängigkeit von n und K gewonnen werden.

iii) Messungen von Energieverlusten

Hierbei werden Energieverluste schneller Elektronen beim Durchlaufen einer dünnen Schicht gemessen. Sie sind durch die Größe $\text{Im}[-1/\epsilon]$ (die sog. Energieverlustfunktion) charakterisiert, die im langwelligen Grenzfall durch

$$(2.86) \quad \text{Im}[-1/\epsilon(\omega)] = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}$$

gegeben ist. Steht diese Information über einem weiten Frequenzbereich zur Verfügung, so kann mittels der Dispersionsrelation der zugehörige Realteil

$$(2.87) \quad \text{Re}[-1/\epsilon(\omega)] = \frac{-\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}$$

und damit $\epsilon_1(\omega)$ und $\epsilon_2(\omega)$ gewonnen werden.

3. Das MAPW-Verfahren

Das MAPW-Verfahren (Bross 1964) ist eine Verfeinerung der APW-Methode (Slater 1937) zur Bestimmung der Wellenfunktionen der Kristallelektronen.

Wie bei den meisten modernen Bandstrukturverfahren wird die Wigner-Seitz-Zelle (WSZ) durch eine einbeschriebene Kugel (APW-Kugel) mit geeignetem Radius r_0 in die Bereiche I (innerhalb der APW-Kugel) und II (außerhalb der APW-Kugel) eingeteilt.

Im Gegensatz zur ursprünglichen APW-Methode kann man beim MAPW-Verfahren die Stetigkeit der Wellenfunktionen sowie ihrer ersten Ableitungen überall in der WSZ, auch auf den Oberflächen der APW-Kugeln erreichen.

Für die Wellenfunktion $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ wird der folgende Ritzansatz gemacht

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}_j} v(\vec{k}, \vec{k}_j) e^{i(\vec{k} + \vec{k}_j) \cdot \vec{r}} + \Theta(r_0 - |\vec{r}|) \sum_{l=0}^L (2l+1) i^l \sum_{v=1}^{2l+1} \eta_{lv} y_{lv}(\vec{r}^0) *$$

$$(3.1) \quad \left\{ \sum_m A_{mlv} R_{ml}(r) - \sum_{\vec{k}_j} v(\vec{k}, \vec{k}_j) y_{lv}((\vec{k} + \vec{k}_j)^0) j_l(|\vec{k} + \vec{k}_j|r) \right\}.$$

Dabei ist $\vec{k}_j$ ein reziproker Gittervektor, Θ die Heaviside-Funktion, y_{lv} die reellwertigen Kugelflächenfunktionen,

η_{lv} die Normierungs-Faktoren und j_l die sphärischen Besselfunktionen.

Die Kugelflächenfunktionen y_{lv} sind durch

$$(3.2) \quad y_{lv}(\vec{r}^0) = \begin{cases} \frac{(1-m')!}{l!} P_l^{m'}(\cos \theta) \cos m'\varphi & v = 2m'+1 ; m' = 0,1 \\ \frac{(1-m')!}{l!} P_l^{m'}(\cos \theta) \sin m'\varphi & v = 2m' \quad ; m' = 1,1 \end{cases}$$

definiert und gehorchen den Orthogonalitätsrelationen

$$(3.3) \quad \int y_{lv}(\vec{r}^0) y_{l'v'}(\vec{r}^0) d\Omega = \frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{1}{\eta_{lv}} \delta_{ll'} \delta_{vv'} ,$$

wobei

$$\eta_{lv} = \begin{cases} 1 & \text{für } v = 1 \\ \frac{2(l!)^2}{(1-m')!(1+m')!} & \text{für } v = 2m'+1 ; v = 2m' \end{cases} .$$

Die $v(\vec{k}, \vec{k}_j)$ und $A_{mlv}(\vec{k})$ sind die zu bestimmenden Parameter des Variationsverfahrens; sie genügen den Stetigkeitsbedingungen, die die geschweiften Klammern in (3.1) und ihre Ableitung nach r auf der Oberfläche der APW-Kugel zum Verschwinden bringen (Bross et al 1970). Es werden dazu J ebene Wellen (die J kleinsten reziproken Gittervektoren $\vec{k}_j$) und N_l Radialfunktionen R_{ml} für jeden

Drehimpuls l angesetzt. Der maximale Drehimpuls ist dabei $l_{\max}$. Durch die Vorgabe von QMAXSQ unter der Bedingung

$$(3.4) \quad (\vec{k} + \vec{k}_j)^2 \leq \text{QMAXSQ}$$

wird über die Anzahl der ebenen Wellen verfügt.

Weiterhin wird angenommen, daß die N_l verschiedenen Funktionen R_{ml} Lösungen der Radialdifferentialgleichung innerhalb der APW-Kugel mit festem E_{ml} sind

$$(3.5) \quad \frac{d^2}{dr^2} R_{ml}(r) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R_{ml}(r) + [E_{ml} - \frac{l(l+1)}{r^2} - V_{\text{sph}}(r)] R_{ml}(r) = 0.$$

Die Radialfunktionen sind eindeutig durch den Drehimpuls l und die Energien E_{ml} charakterisiert.

Im Falle von Kupfer haben sich die folgenden Parameter als zweckmäßig erwiesen

$$(3.6) \quad \begin{cases} l_{\max} = 2 \\ N_l = 3 \quad \text{für } l = 0, l_{\max} \\ \text{QMAXSQ} = 15.9 \quad (J \sim 70 \text{ ebene Wellen}) \end{cases}.$$

Die entsprechenden Werte von E_{ml} sind in der Tabelle 6.1a angegeben; dabei wurde für V_{sph} ein von Chodorow (1939) angegebenes Potential verwendet. Das Eigenwertproblem

$$(3.7) \quad H_0 \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{n\vec{k}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

kann mit Nebenbedingungen und Stetigkeitsbedingungen

mittels bekannter Fortran-Prozeduren numerisch gelöst werden, die von Bross zur Verfügung gestellt wurden.

Dabei gewinnt man sowohl die Energieeigenwerte $\epsilon_{n\vec{k}}$ und deren Gradienten $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}$ als auch die Entwicklungs-Koeffizienten der Eigenfunktionen $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$. Die Gradienten der Energie können andererseits auch aus dem Differenzenquotienten

$$\frac{\epsilon_n(\vec{k}+\Delta\vec{k}) - \epsilon_n(\vec{k}-\Delta\vec{k})}{2(\Delta\vec{k})} \quad \text{numerisch berechnet werden. Es zeigt sich,}$$

daß bei genügend kleiner Intervallbreite $\Delta\vec{k}$ die Differenzenquotienten mit den exakten Werten übereinstimmen.

Ferner leitet man aus der Lösung der Schrödingergleichung (3.7) den bekannten Zusammenhang zwischen dem Energiegradienten und den diagonalen Matrixelementen des Impulsoperators $\vec{p}$

$$(3.8) \quad \nabla_{\vec{k}_\alpha} \epsilon_{n\vec{k}} = \frac{\hbar}{m} \langle \psi_{n\vec{k}} | \vec{p}_\alpha | \psi_{n\vec{k}} \rangle$$

ab, falls keine energetische Entartung vorliegt.

Da die linke Seite von (3.8) numerisch bequem zugänglich ist, kann man diesen Zusammenhang dazu benutzen, um die Genauigkeit der Matrixelemente $\langle \psi_{n\vec{k}} | \vec{p}_\alpha | \psi_{n\vec{k}} \rangle$ zu kontrollieren. Führt man die Abkürzung

$$(3.9) \quad p_{n,n}^\alpha := \frac{\hbar}{m} \langle n, \vec{k} | \vec{p}_\alpha | n\vec{k} \rangle$$

ein, so schreibt sich (3.8)

$$(3.10) \quad \nabla_{k_\alpha} \epsilon_{n\vec{k}} = p_{nn}^\alpha, \quad ,$$

wobei $\alpha = 1, 2, 3$.

Für den relativen Fehler von p_{nn}^α gilt

$$(3.11) \quad \delta_\alpha = \left| \frac{p_{nn}^\alpha - \nabla_{k_\alpha} \epsilon_{n\vec{k}}}{\nabla_{k_\alpha} \epsilon_{n\vec{k}}} \right| .$$

4. Überlegungen zur $\vec{k}$ -Raum-Integration und Fermienergie

Die Berechnung der DEF erfordert eine Summation über die Wellenvektoren $\vec{k}$ aus der 1. Brillouin-Zone (BZ) und eine Summation über die Bänder n und n' . Dabei bezieht sich die Summe über n nur auf besetzte Bänder, während die Summe über n' sowohl besetzte Bänder als auch unbesetzte umfaßt.

Die diskreten Werte von $\vec{k}$ werden durch die periodischen Randbedingungen definiert. Dies führt dazu, daß einem $\vec{k}$ -Punkt das Volumen

$$(4.1) \quad \frac{V_{BZ}}{N} = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{V_c} = \frac{(2\pi)^3}{V_0}$$

zugeordnet werden kann.

Nun machen wir den Grenzübergang, bei dem N (die Zahl der Elementarzellen) nach unendlich geht, so daß die Verteilung als kontinuierlich behandelt werden kann. Somit drücken wir die Summe über $\vec{k}$ durch ein Integral aus

$$(4.2) \quad \sum_{\vec{k} \in BZ} (...) + \frac{V_0}{(2\pi)^3} \int_{BZ} (...) d^3k .$$

Damit schreibt sich (2.72)

$$(4.3) \quad \epsilon_{\mu\nu}(0,0,\omega) = \delta_{\mu\nu} \left\{ 1 - \frac{8\pi e^2}{V_0 \omega^2} \frac{V_0}{m(2\pi)^3} \sum_n \int_{BZ} d^3k f(\epsilon_{n\vec{k}}) + \frac{8\pi e^2}{V_0 m^2 \omega^2} \frac{V_0}{3(2\pi)^3} \right. \\ \left. \sum_{n,n'} \int_{BZ} d^3k f(\epsilon_{n\vec{k}}) |\langle n\vec{k} | \vec{p}_\mu | n'\vec{k} \rangle|^2 \left[\frac{1}{\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \hbar\omega - i\hbar\eta} + \frac{1}{\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}} + \hbar\omega + i\hbar\eta} \right] \right\} .$$

Verwenden wir die mathematische Identität

$$(4.4) \quad \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int \frac{F(x)}{x + i\eta} dx = P \int \frac{F(x)}{x} dx + i\pi \int F(x) \delta(x) dx$$

(P Hauptwert des Integrals),

so können wir (4.3) in Real- und Imaginärteil zerlegen

$$(4.5a) \quad \text{Re } \epsilon_{\mu\nu}(0,0,\omega) = \delta_{\mu\nu} \left\{ 1 - \frac{8\pi e^2}{(2\pi)^3} \frac{1}{m\omega} \sum_n \int_{BZ} d^3k f(\epsilon_{n\vec{k}}) + \right.$$

$$\frac{8\pi e^2}{(2\pi)^3} \frac{1}{3m^2\omega^2} \sum_{n,n'} \int_{BZ} d^3k f(\epsilon_{n\vec{k}}) |\langle n\vec{k} | \vec{p}_\mu | n'\vec{k} \rangle|^2 \cdot$$

$$\left[\frac{1}{\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \hbar\omega} + \frac{1}{\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}} + \hbar\omega} \right] \}$$

$$(4.5b) \quad \text{Im } \epsilon_{\mu\nu}(0,0,\omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{(2\pi)^3} \frac{\delta_{\mu\nu}}{3m^2\omega^2} \sum_{n,n'} \int_{BZ} d^3k f(\epsilon_{n\vec{k}}) |\langle n\vec{k} | \vec{p}_\mu | n'\vec{k} \rangle|^2 \cdot$$

$$\{ \delta(\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \hbar\omega) - \delta(\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}} + \hbar\omega) \} \quad .$$

Dabei soll $f(\epsilon_{n\vec{k}})$ durch die Stufenfunktion θ ersetzt werden

$$(4.6) \quad f(\epsilon_{n\vec{k}}) = \theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) = \begin{cases} 1 & \epsilon_{n\vec{k}} \leq E_F \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad .$$

Mittels der Summenregel (A.3.8) (siehe Anhang 3 und Wilson 1954) und unter Beachtung der für kubische Kristalle gültigen Relation

$$\frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_\mu \partial k_\nu} = \frac{\delta_{\mu\nu}}{3} \Delta \epsilon_{n\vec{k}}$$

läßt sich der Realteil auch in der folgenden Form schreiben ^{*})

$$(4.7) \quad \text{Re } \epsilon_{\mu\nu}(0,0,\omega) = \delta_{\mu\nu} \left\{ 1 - \frac{8\pi e^2}{\hbar^2 \omega^2} \frac{1}{3(2\pi)^3} \sum_n \int_{\text{BZ}} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \Delta \epsilon_{n\vec{k}} d^3k \right. \\ \left. - \frac{16\pi \hbar^2 e^2}{3m^2} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{n,n'} \int_{\text{BZ}} d^3k \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \cdot \right. \\ \left. \frac{|\langle n\vec{k} | \tilde{p}_\mu | n'\vec{k} \rangle|^2}{(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}}) [(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}})^2 - \hbar^2 \omega^2]} \right\} .$$

Der erste und zweite Term (Summe über n) sind die Intra-band-Beiträge zu $\text{Re } \epsilon_{\mu\nu}$, während der dritte Term (Summe über n und n' mit $n \neq n'$) den Interband-Beitrag beschreibt.

Real- und Imaginärteil der DEF sind über die Kramers-Kronig-Relation

$$(4.8) \quad \text{Re } \epsilon_{\mu\nu}(0,0,\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \text{Im } \epsilon_{\mu\nu}(0,0,\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

^{*}) siehe auch Pine (1965)

verknüpft, so daß die Kenntnis von $\text{Im} \epsilon_{\mu\nu}(0,0,\omega)$ genügt, um $\text{Re} \epsilon_{\mu\nu}$ zu bekommen. Da der Imaginärteil (4.5b) nur durch Interband-Beiträge bestimmt wird, können wir aus (4.8) nur den Interband-Beitrag von $\text{Re} \epsilon_{\mu\nu}$ gewinnen, d.h.

$$(4.9) \quad \text{Re} \epsilon_{\mu\nu}^{\text{inter}}(0,0,\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \text{Im} \epsilon_{\mu\nu}(0,0,\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'.$$

Durch Einsetzen von (4.5b) in (4.9) und nach einer analytischen Integration über ω' erhalten wir gerade den dritten Term (Interband-Term) von (4.7).

Im folgenden werden wir den Imaginärteil der DEF nach (4.5b) direkt berechnen. Der Realteil wird gemäß

$$(4.10) \quad \text{Re} \epsilon_{\mu\nu}(0,0,\omega) = \text{Re} \epsilon_{\mu\nu}^{\text{intra}}(0,0,\omega) + \text{Re} \epsilon_{\mu\nu}^{\text{inter}}(0,0,\omega)$$

in einen Interband-Term und einen Intraband-Term aufgespalten, wobei der Interband-Term durch (4.9) und der Intraband-Term vermöge

$$(4.11) \quad \text{Re} \epsilon_{\mu\nu}^{\text{intra}}(0,0,\omega) = \delta_{\mu\nu} \left\{ 1 - \frac{8\pi e^2}{\hbar^2 \omega^2} \frac{1}{3(2\pi)^3} \sum_n \int_{\text{BZ}} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \Delta \epsilon_{n\vec{k}} d^3k \right\}$$

bestimmt wird.

Der Intraband-Term (4.11) wird direkt ausgewertet, während der Interband-Term nach (4.9) mittels einer Spline-Interpolation gewonnen wird (siehe Anhang 4).

Für den Realteil gibt es zwei alternative Ausdrücke, wobei

die Relation (4.7) aus der ursprünglichen (4.5a) mittels der Summenregel (A.3.8) gewonnen wurde. Wir haben explizit gezeigt, daß $\text{Re } \epsilon_{\mu\nu}$ nach (4.7) und $\text{Im } \epsilon_{\mu\nu}$ die Kramers-Kronig-Relationen befriedigen. Da die Kramers-Kronig-Relationen als fundamentale Bestandteile der linearen Antworttheorie wohl als streng gültig angesehen werden dürfen, vermuten wir, daß die Relation (4.7) dann eher zuverlässig ist, wenn die Summenregel nicht exakt erfüllt ist.

4.1 Reduktion der $\vec{k}$ -Raum-Integration über die BZ auf das irreduzible 48-tel der BZ

Zu berechnen sind Integrale der Form

$$(4.12a) \quad I_1 = \int_{BZ} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \Delta \epsilon_{n\vec{k}} d^3k$$

$$(4.12b) \quad I_2 = \int_{BZ} d^3k \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) |\langle n\vec{k} | \hat{r} | n'\vec{k} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}} \pm \hbar\omega) .$$

Die $\vec{k}$ -Raum-Integration über die BZ soll nun auf eine solche über den irreduziblen Teil (48-tel) der BZ zurückgeführt werden. Dazu werden die N_α Operationen $\underline{\alpha}$ der irreduziblen Darstellung Γ_{15} der kubischen Gruppe O_h auf die Integranden von (4.12a) und (4.12b) angewandt. Dabei können die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen $\langle \vec{r} | n\vec{k} \rangle$

$$(4.13) \quad \langle \underline{\alpha} \vec{r} | n, \underline{\alpha} \vec{k} \rangle = \langle \vec{r} | n\vec{k} \rangle$$

und der Energien $\epsilon_{n\vec{k}}$

$$(4.14) \quad \epsilon_{n, \alpha \vec{k}} = \epsilon_{n\vec{k}}$$

beachtet werden, so daß wir schließlich erhalten

$$(4.15a) \quad I_1 = N_\alpha \int_{BZ/48} d^3k \, \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \Delta \epsilon_{n\vec{k}}$$

$$(4.15b) \quad I_2 = N_\alpha \int_{BZ/48} d^3k \, \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) |\langle n\vec{k} | \hat{p}_\mu | n'\vec{k} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} \pm \hbar\omega).$$

Das Integral I_1 läßt sich ohne weiteres vereinfachen, indem man zunächst eine partielle Integration durchführt und dann vom Gaußschen Satz Gebrauch macht

$$(4.16) \quad I_1 = N_\alpha \left\{ \int_S \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} d\vec{S} - \int_{BZ/48} d^3k \vec{\nabla}_{\vec{k}} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} \right\}.$$

Aus Symmetriegründen verschwindet der Gradient $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}$ auf der Oberfläche S (siehe Anhang 5) und wir erhalten

$$(4.17) \quad I_1 = N_\alpha \int_{BZ/48} d^3k \, \delta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) |\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}|^2.$$

4.2 Die $\vec{k}$ -Raum-Integration über den irreduziblen Bereich der BZ

Zur numerischen Auswertung der Integrale (4.15b) und (4.17) wird die erste Brillouin-Zone in Würfel gleichen Volumens V_{cube} unterteilt, wobei die Würfelmittelpunkte durch

$$(4.18) \quad \vec{k}_j = \frac{2\pi}{a} \frac{1}{2M} (2l+1, 2m+1, 2n+1) \quad \text{mit } l, m, n \in \mathbb{Z} \quad \text{und } M \text{ gerade}$$

definiert sind. Innerhalb eines Würfels werden die Matrixelemente $\langle n\vec{k} | \hat{H} | n'\vec{k} \rangle$ und die Energien $\epsilon_{n\vec{k}}$ jeweils durch eine Potenzreihe um den Mittelpunkt $\vec{k}_j$ approximiert. Dabei umfaßt die Potenzreihe bei den Matrixelementen $\langle n\vec{k} | \hat{H} | n'\vec{k} \rangle$ nur das erste, bei den Energien die ersten beiden Glieder

$$(4.19) \quad \epsilon_{n, \vec{k}_j + \vec{t}} = \epsilon_{n\vec{k}_j} + \vec{t} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} \Big|_{\vec{k}=\vec{k}_j} .$$

Durch Anwendung aller N_α Operationen $\underline{\alpha}$ der irreduziblen Darstellung Γ_{15} von O_h läßt sich jeder Würfelmittelpunkt $\vec{k}_j$ auf den irreduziblen Bereich projizieren. Auf diese Weise erhält man das Netz von Gitterpunkten, wie es von Bross (1978) vorgeschlagen wurde. Neben der Projektion der einzelnen Punkte sind noch die Gewichtungsfaktoren $g(\vec{k}_j)$ einzuführen, die gemäß

$$(4.20) \quad \sum_{\vec{k}_j \in \text{BZ}/48} g(\vec{k}_j) = 1$$

normiert sind. Aufgrund dieser Überlegungen lassen sich die

Integrale (4.15b) und (4.17) in der folgenden Form schreiben

$$(4.21a) \quad I_1 = N_\alpha \frac{V_{BZ}}{N_\alpha} \sum_{\vec{k}_j \in BZ/48} g(\vec{k}_j) |\nabla_{\vec{k}_j} \epsilon_{n\vec{k}_j}|^2 \star I_{11}$$

$$(4.21b) \quad I_2 = N_\alpha \frac{V_{BZ}}{N_\alpha} \sum_{\vec{k}_j \in BZ/48} g(\vec{k}_j) |\langle n\vec{k}_j | \frac{\vec{p}}{m} | n'\vec{k}_j \rangle|^2 \star I_{22} \quad ,$$

wobei I_{11} und I_{22} durch

$$(4.22a) \quad I_{11} = \frac{1}{V_{\text{cube}}} \int_{V_{\text{cube}}} d^3t \delta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}_j} - \vec{t} \vec{\nabla} \epsilon_{n\vec{k}_j})$$

$$(4.22b) \quad I_{22} = \frac{1}{V_{\text{cube}}} \int_{V_{\text{cube}}} d^3t \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}_j} - \vec{t} \vec{\nabla} \epsilon_{n\vec{k}_j}) \star \\ \delta(\epsilon_{n'\vec{k}_j} - \epsilon_{n\vec{k}_j} + \vec{t} \vec{\nabla} (\epsilon_{n'\vec{k}_j} - \epsilon_{n\vec{k}_j}) \pm \hbar\omega)$$

gegeben sind. Beide Integrale, I_{11} und I_{22} , lassen sich mit Hilfe der von Bross (1978) zur Verfügung gestellten Programme THINT1 bzw. DELTHE exakt berechnen.

4.3 Fermienergie

Die Fermienergie E_F wird durch

$$(4.23) \quad z = 2 \sum_{n, \vec{k}} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}})$$

bestimmt; z ist die Gesamtzahl der Elektronen im Kristall,

der Faktor 2 rührt vom Spin her.

Geht man von der Summe zum Integral über und verwendet die Integrationsmethode von Abschnitt 4.2, so findet man

$$(4.24) \quad z = 2N \sum_{\vec{k}_j \in \text{BZ}/48} \sum_n g(\vec{k}_j) \frac{1}{V_{\text{cube}}} \int_{V_{\text{cube}}} d^3t \, \theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}_j} - \vec{t} \cdot \vec{\nabla} \epsilon_{n\vec{k}_j}).$$

Im Falle von Kupfer liefern die MAPW-Daten für die Fermienergie den Wert -0.383 Ry bei 10 $\vec{k}$ -Punkten im irreduziblen Bereich und -0.380 Ry bei 28 $\vec{k}$ -Punkten. Das Netz mit 28 $\vec{k}$ -Punkten wird also für unsere Zwecke ausreichend sein.

5. Berechnung der Matrixelemente $\langle b' \vec{k} | \vec{p} | b \vec{k} \rangle$ mit
MAPW-Wellenfunktionen

5.1 Direkte Berechnung der Matrixelemente $\langle b' \vec{k} | \vec{p} | b \vec{k} \rangle$

Unter Benutzung des Ansatzes (3.1) ergibt sich

$$\begin{aligned}
 (5.1) \quad \langle b' \vec{k} | \vec{p} | b \vec{k} \rangle &= \frac{1}{V_c} \int_{V_c} \psi_{b' \vec{k}}^*(\vec{r}) \vec{p} \psi_{b \vec{k}}(\vec{r}) d^3 r \\
 &= \sum_{j', j} v^*(\vec{k}, \vec{k}_{j'}) v(\vec{k}, \vec{k}_j) M_{j', j} \\
 &+ \sum_{j'} \sum_{n, l, v} v^*(\vec{k}, \vec{k}_{j'}) A_{nlv}(\vec{k}) M_{j', nlv} \\
 &+ \sum_{n', l', v'} \sum_j A_{n' l' v'}^*(\vec{k}) v(\vec{k}, \vec{k}_j) M_{n' l' v', j} \\
 &+ \sum_{n', l', v'} \sum_{n, l, v} A_{n' l' v'}^*(\vec{k}) A_{nlv}(\vec{k}) M_{n' l' v', nlv} .
 \end{aligned}$$

Nach längeren Rechnungen erhält man für die hier verwendeten Abkürzungen

$$M_{j,j} = \hbar (\vec{k} + \vec{k}_j) \left\{ \delta_{\vec{k}_j, \vec{k}_j} - \frac{4\pi}{V} \sum_{l=0}^L (2l+1) \sum_{v=1}^{2l+1} \eta_{lv} y_{lv} ((\vec{k} + \vec{k}_j)^0) y_{lv} ((\vec{k} + \vec{k}_j)^0) \right\} *$$

$$(5.2) \quad \int_0^{r_0} j_l(|\vec{k} + \vec{k}_j|, r) j_l(|\vec{k} + \vec{k}_j|, r) r^2 dr \}$$

$$-\hbar |\vec{k} + \vec{k}_j| (2L+3) (2L+1) \sum_{v=1}^{2L+1} \sum_{v'=1}^{2L+3} \eta_{L+1,v} \eta_{Lv} y_{L+1,v} ((\vec{k} + \vec{k}_j)^0) y_{Lv} ((\vec{k} + \vec{k}_j)^0) *$$

$$\frac{1}{4\pi} \int y_{L+1,v}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{Lv}(\vec{r}^0) d\omega \frac{4\pi}{V} \int_0^{r_0} j_{L+1}(|\vec{k} + \vec{k}_j|, r) j_{L+1}(|\vec{k} + \vec{k}_j|, r) r^2 dr$$

$$M_{n,l,v,j} = \delta_{l,L} \hbar |\vec{k} + \vec{k}_j| (2L+3) (2L+1) \sum_{v=1}^{2L+3} \eta_{Lv} \eta_{L+1,v} y_{L+1,v} ((\vec{k} + \vec{k}_j)^0) *$$

$$(5.3) \quad \frac{1}{4\pi} \int y_{Lv}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{L+1,v}(\vec{r}^0) d\omega \frac{4\pi}{V} \int_0^{r_0} R_{nL}(r) j_L(|\vec{k} + \vec{k}_j|, r) r^2 dr$$

$$M_{j',nlv} = \hbar \delta_{l,L} (2L+3) (2L+1) \sum_{v'=1}^{2L+3} \eta_{Lv} \eta_{L+1,v'} y_{L+1,v'} ((\vec{k} + \vec{k}_j)^0) *$$

$$(5.4) \quad \frac{1}{4\pi} \int y_{Lv}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{L+1,v}(\vec{r}^0) d\omega \frac{4\pi}{V} \{ |\vec{k} + \vec{k}_j| \int_0^{r_0} R_{nL}(r) j_L(|\vec{k} + \vec{k}_j|, r) r^2 dr$$

$$- r_0^2 R_{nL}(r_0) j_{L+1}(|\vec{k} + \vec{k}_j|, r_0) \}$$

$$M_{n1\nu, n'1'\nu'} = \hbar \delta_{1,1'+1} (21'+3) (21'+1) \eta_{1\nu} \eta_{1'+1,\nu} \frac{1}{4\pi} \int y_{1\nu} (\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{1'+1,\nu} (\vec{r}^0) d\omega *$$

$$(5.5) \quad \left\{ -\frac{4\pi}{V_c} r_o^2 R_{n,1'+1}(r_o) R_{n'1'}(r_o) + (1'+2) \frac{4\pi}{V_c} \int_0^{r_o} R_{n'1'}(r) R_{n,1'+1}(r) r dr \right. \\ \left. + \frac{4\pi}{V_c} \int_0^{r_o} R_{n'1'}(r) \frac{dR_{n,1'+1}(r)}{dr} r^2 dr \right\}$$

$$+ \hbar \delta_{1',1+1} (21+3) (21+1) \eta_{1\nu} \eta_{1+1,\nu} \left\{ \frac{1}{4\pi} \int y_{1\nu} (\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{1+1,\nu} (\vec{r}^0) d\omega \right. *$$

$$\left[-\frac{4\pi}{V_c} (1+1) \int_0^{r_o} R_{n1}(r) R_{n',1+1}(r) r dr + \frac{4\pi}{V_c} \int_0^{r_o} R_{n1}(r) \frac{dR_{n',1+1}(r)}{dr} r^2 dr \right]$$

$$+ \frac{1}{4\pi} r^{-1} \int y_{1\nu} (\vec{r}^0) \vec{r}^0 \{ r^{1+1} y_{1+1,\nu} (\vec{r}^0) \} d\omega \frac{4\pi}{V_c} \int_0^{r_o} R_{n1}(r) R_{n',1+1}(r) r dr \} .$$

Die Auswertung der hier auftretenden Integrale wird in Anhang 1 beschrieben.

5.2 Berechnung der Matrixelemente $\langle b' \vec{k} | \vec{p} | b \vec{k} \rangle$ mittels der Kommutatorrelation

5.2.1 Anwendung der Kommutatorrelation $\vec{p} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}, H_0]$ auf Blochfunktionen

Ausgehend von der Kommutatorrelation

$$(5.6) \quad \vec{p} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}, H_0],$$

wobei

$$(5.7) \quad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_0(\vec{r})$$

der lokale Hamiltonoperator ist, lassen sich die Matrixelemente $\langle b' \vec{k} | \vec{p} | b \vec{k} \rangle$ in der folgenden Form schreiben *)

$$\begin{aligned} (5.8) \quad \langle b' \vec{k} | \vec{p} | b \vec{k} \rangle &= \frac{1}{V_c} \int_{V_c} \psi_{b' \vec{k}}^*(\vec{r}) \vec{p} \psi_{b \vec{k}}(\vec{r}) d^3r \\ &= \frac{1}{V_c} \frac{m}{i\hbar} \left\{ \int_{V_c} \psi_{b' \vec{k}}^*(\vec{r}) \vec{r} H_0 \psi_{b \vec{k}}(\vec{r}) d^3r \right. \\ &\quad \left. - \int_{V_c} \psi_{b' \vec{k}}^*(\vec{r}) H_0 \vec{r} \psi_{b \vec{k}}(\vec{r}) d^3r \right\}. \end{aligned}$$

*) Bross und Weilacher (1973)

Da $|b\vec{k}\rangle$ eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators ist, wird der erste Term auf der rechten Seite von (5.8) durch

$$(5.9) \quad \int_{V_c} \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{H}_0 \psi_{b,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r = \epsilon_{b\vec{k}} \int_{V_c} \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{L} \psi_{b,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r$$

bestimmt. Beim zweiten Term aber dürfen wir $\hat{H}_0$ nicht einfach auf den bra $\langle b|\vec{k}|$ anwenden, weil das Produkt der beiden Operatoren $\hat{H}_0$ und $\hat{L}$ nicht hermitesch ist. Diesen Term bestimmen wir, indem wir für $\hat{H}_0$ die explizite Form (5.7) beachten

$$(5.10) \quad \int_{V_c} \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{H}_0 \hat{L} \psi_{b,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{V_c} \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r}) \Delta \hat{L} \psi_{b,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r \\ + \int_{V_c} \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r}) V_0(\vec{r}) \hat{L} \psi_{b,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r .$$

Im ersten Ausdruck machen wir vom Greenschen Satz Gebrauch und bekommen

$$\int_{V_C} \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{H}_0 \vec{\epsilon} \psi_{b\vec{k}}(\vec{r}) d^3r = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{V_C} (\Delta \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r})) \vec{\epsilon} \psi_{b\vec{k}}(\vec{r}) d^3r + \int_{V_C} \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r}) V_0(\vec{r}) \vec{\epsilon} \psi_{b\vec{k}}(\vec{r}) d^3r$$

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\partial V_C} [\psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\vec{\epsilon} \psi_{b\vec{k}}(\vec{r})) - \frac{\partial \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r})}{\partial x_\alpha} \vec{\epsilon} \psi_{b\vec{k}}(\vec{r})] dF_\alpha$$

(5.11)

$$= \int_{V_C} (\hat{H}_0 \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r})) \vec{\epsilon} \psi_{b\vec{k}}(\vec{r}) d^3r$$

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\partial V_C} [\psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\vec{\epsilon} \psi_{b\vec{k}}(\vec{r})) - \frac{\partial \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r})}{\partial x_\alpha} \vec{\epsilon} \psi_{b\vec{k}}(\vec{r})] dF_\alpha.$$

Aus der Hermitezität von $\hat{H}_0$ folgt

$$(5.12) \quad \hat{H}_0 \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r}) = \epsilon_{b,\vec{k}} \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r})$$

und damit

$$\int_{V_C} \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{H}_0 \vec{\epsilon} \psi_{b\vec{k}}(\vec{r}) d^3r = \epsilon_{b,\vec{k}} \int_{V_C} \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r}) \vec{\epsilon} \psi_{b\vec{k}}(\vec{r}) d^3r$$

$$(5.13) \quad - \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\partial V_C} [\psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\vec{\epsilon} \psi_{b\vec{k}}(\vec{r})) - \frac{\partial \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r})}{\partial x_\alpha} \vec{\epsilon} \psi_{b\vec{k}}(\vec{r})] dF_\alpha.$$

Durch Einsetzen von (5.13) in (5.8) erhalten wir

$$\int_{V_C} \psi_{b', \vec{k}}^* (\vec{r}) \hat{p}_{\beta} \psi_{b \vec{k}} (\vec{r}) d^3 r = \frac{i m}{\hbar} (\epsilon_{b', \vec{k}} - \epsilon_{b \vec{k}}) \int_{V_C} \psi_{b', \vec{k}}^* (\vec{r}) x_{\beta} \psi_{b \vec{k}} (\vec{r}) d^3 r$$

$$(5.14) \quad + \frac{\hbar}{2i} \int_{\partial V_C} \left\{ \psi_{b', \vec{k}}^* (\vec{r}) \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} (x_{\beta} \psi_{b \vec{k}} (\vec{r})) - \frac{\partial \psi_{b', \vec{k}}^* (\vec{r})}{\partial x_{\alpha}} x_{\beta} \psi_{b \vec{k}} (\vec{r}) \right\} dF_{\alpha} .$$

Nun ist

$$(5.15) \quad \int_{\partial V_C} \psi_{b', \vec{k}}^* (\vec{r}) \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} (x_{\beta} \psi_{b \vec{k}} (\vec{r})) dF_{\alpha} = \int_{\partial V_C} \psi_{b', \vec{k}}^* (\vec{r}) \psi_{b \vec{k}} (\vec{r}) d\vec{F}$$

$$+ \int_{\partial V_C} \psi_{b', \vec{k}}^* (\vec{r}) x_{\beta} \frac{\partial \psi_{b \vec{k}} (\vec{r})}{\partial x_{\alpha}} dF_{\alpha} .$$

Zu jedem $\vec{r}$ auf der Oberfläche ∂V_C gibt es ein $(\vec{r} + \vec{R})$ auf der gegenüberliegenden Seite von ∂V_C , so daß

$$\psi_{b', \vec{k}}^* (\vec{r} + \vec{R}) \psi_{b \vec{k}} (\vec{r} + \vec{R}) = \psi_{b', \vec{k}}^* (\vec{r}) \psi_{b \vec{k}} (\vec{r}) ;$$

daraus folgt

$$(5.16) \quad \int_{\partial V_C} \psi_{b', \vec{k}}^* (\vec{r}) \psi_{b \vec{k}} (\vec{r}) d\vec{F} = 0 .$$

Es gilt also endgültig

$$\int_{V_C} \psi_{b, \vec{k}}^* (\vec{r}) \hat{p}_{\beta} \psi_{b, \vec{k}} (\vec{r}) d^3 r = \frac{i m}{\hbar} (\epsilon_{b, \vec{k}} - \epsilon_{b, \vec{k}}) \int_{V_C} \psi_{b, \vec{k}}^* (\vec{r}) x_{\beta} \psi_{b, \vec{k}} (\vec{r}) d^3 r$$

$$(5.17) \quad + \frac{\hbar}{2i} \int_{\partial V_C} x_{\beta} (\psi_{b, \vec{k}}^* (\vec{r}) \frac{\partial \psi_{b, \vec{k}} (\vec{r})}{\partial x_{\alpha}} - \frac{\partial \psi_{b, \vec{k}}^* (\vec{r})}{\partial x_{\alpha}} \psi_{b, \vec{k}} (\vec{r})) dF_{\alpha}.$$

Damit haben wir die Berechnung von $\langle b, \vec{k} | \hat{p}_{\beta} | b, \vec{k} \rangle$ auf die Berechnung des Matrixelements des Ortsoperators und auf ein Oberflächenintegral zurückgeführt. Die Berechnung dieser beiden Größen wird in Abschnitt 5.2.2 und 5.2.3 im einzelnen beschrieben.

5.2.2 Berechnung der Matrixelemente $\langle b, \vec{k} | \hat{x}_{\beta} | b, \vec{k} \rangle$ mit MAPW-Wellenfunktionen

Wir machen wieder von dem speziellen Ansatz (3.1) Gebrauch, der zu folgender Zerlegung führt

$$(5.18) \quad \langle b, \vec{k} | \hat{x}_{\beta} | b, \vec{k} \rangle = \frac{1}{V_C} \int_{V_C} \psi_{b, \vec{k}}^* (\vec{r}) \hat{x}_{\beta} \psi_{b, \vec{k}} (\vec{r}) d^3 r$$

$$= \sum_{j, j'} v^* (\vec{k}, \vec{k}_{j'}) v (\vec{k}, \vec{k}_j) M_{j, j'}$$

$$+ \sum_{j'} \sum_{n l v} v^* (\vec{k}, \vec{k}_{j'}) A_{n l v} (\vec{k}) M_{j', n l v}$$

$$+ \sum_{n' l' v'} \sum_j A_{n' l' v'}^* (\vec{k}) v (\vec{k}, \vec{k}_j) M_{n' l' v', j}$$

$$+ \sum_{n' l' v'} \sum_{n l v} A_{n' l' v'}^* (\vec{k}) A_{n l v} (\vec{k}) M_{n' l' v', n l v},$$

wenn folgende Abkürzungen eingeführt sind

$$\begin{aligned}
 (5.19) \quad M_{j,j} &= \frac{1}{v_c} \left\{ \frac{1}{i} \left[\text{grad}_{\vec{q}} \int_{v_c} e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \right]_{\vec{q}=\vec{k}_j-\vec{k}_j} \right. \\
 &+ i (2L+1) (2L+3) \sum_{v=1}^{2L+1} \sum_{v'=1}^{2L+3} \eta_{Lv} \eta_{L+1,v} y_{Lv} ((\vec{k}+\vec{k}_j)^0) y_{L+1,v} ((\vec{k}+\vec{k}_j)^0) * \\
 &\int y_{L+1,v}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{Lv}(\vec{r}^0) d\omega \int_0^{r_0} j_{L+1}(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) j_L(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) r^3 dr \\
 &- i (2L+3) (2L+1) \sum_{v=1}^{2L+3} \sum_{v'=1}^{2L+1} \eta_{L+1,v} \eta_{Lv} y_{L+1,v} ((\vec{k}+\vec{k}_j)^0) y_{Lv} ((\vec{k}+\vec{k}_j)^0) * \\
 &\int y_{Lv}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{L+1,v}(\vec{r}^0) d\omega \int_0^{r_0} j_L(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) j_{L+1}(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) r^3 dr \\
 &+ i \sum_{l=0}^L \sum_{v,v'} \delta_{l,l'+1} (2l+1) (2l+3) \eta_{lv} \eta_{l+1,v} y_{lv} ((\vec{k}+\vec{k}_j)^0) y_{l+1,v} ((\vec{k}+\vec{k}_j)^0) * \\
 &\int y_{l+1,v}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{lv}(\vec{r}^0) d\omega \int_0^{r_0} j_{l+1}(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) j_l(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) r^3 dr \\
 &- i \sum_{l'=0}^L \sum_{v,v'} \delta_{l,l'+1} (2l'+1) (2l'+3) \eta_{l'+1,v} \eta_{l',v} y_{l'+1,v} ((\vec{k}+\vec{k}_j)^0) y_{l',v} ((\vec{k}+\vec{k}_j)^0) * \\
 &\int y_{l',v}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{l'+1,v}(\vec{r}^0) d\omega \int_0^{r_0} j_{l'}(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) j_{l'+1}(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) r^3 dr \}
 \end{aligned}$$

$$M_{n'l',v',j} = \frac{1}{V_C} \delta_{l,L+1} \delta_{l',L} i(2L+1)(2L+3) \sum_{v=1}^{2L+3} \eta_{L+1,v} \eta_{Lv} y_{L+1,v} (\vec{k} + \vec{k}_j)^0 *$$

$$(5.20) \quad \int y_{Lv}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{L+1,v}(\vec{r}^0) d\omega \int_0^{r_0} R_{n',L}(r) j_{L+1}(|\vec{k} + \vec{k}_j|r) r^3 dr$$

$$M_{j',nlv} = - \frac{1}{V_C} \delta_{l',L+1} \delta_{l,L} i(2L+1)(2L+3) \sum_{v=1}^{2L+3} \eta_{Lv} \eta_{L+1,v} y_{L+1,v} (\vec{k} + \vec{k}_j)^0 *$$

$$(5.21) \quad \int y_{L+1,v}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{Lv}(\vec{r}^0) d\omega \int_0^{r_0} R_{nL}(r) j_{L+1}(|\vec{k} + \vec{k}_j|r) r^3 dr$$

$$M_{nlv,n'l',v'} = - \frac{1}{V_C} \delta_{l,l'+1} i(2l'+3)(2l'+1) \eta_{l',v'} \eta_{l'+1,v'} *$$

$$(5.22) \quad \int y_{l',v'}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{l'+1,v'}(\vec{r}^0) d\omega \int_0^{r_0} R_{n',l'}(r) R_{n',l'+1}(r) r^3 dr$$

$$+ \frac{1}{V_C} \delta_{l',l'+1} i(2l'+3)(2l'+1) \eta_{lv'} \eta_{l'+1,v'} *$$

$$\int y_{l+1,v}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{lv}(\vec{r}^0) d\omega \int_0^{r_0} R_{nl}(r) R_{n,l+1}(r) r^3 dr .$$

Die Auswertung der hier auftretenden Integrale erfolgt in Anhang 2.

5.2.3 Das Oberflächenintegral

$$\int_{\partial V_C} \underline{x}_\beta (\psi_{b, \vec{k}}^* (\vec{r})) \frac{\partial \psi_{b, \vec{k}} (\vec{r})}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \psi_{b, \vec{k}}^* (\vec{r})}{\partial x_\alpha} (\vec{r}) \psi_{b, \vec{k}} (\vec{r}) dF_\alpha$$

Die Auswertung dieses Integrals ist relativ einfach, da auf der Oberfläche ∂V_C die MAPW-Funktionen nur durch ebene Wellen dargestellt werden

$$(5.23) \quad \psi_{b, \vec{k}} (\vec{r}) = \sum_j v(\vec{k}, \vec{k}_j) e^{i(\vec{k} + \vec{k}_j) \vec{r}}.$$

Damit erhalten wir

$$(5.24) \quad \int_{\partial V_C} \underline{x}_\beta (\psi_{b, \vec{k}}^* (\vec{r})) \frac{\partial \psi_{b, \vec{k}} (\vec{r})}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \psi_{b, \vec{k}}^* (\vec{r})}{\partial x_\alpha} (\vec{r}) \psi_{b, \vec{k}} (\vec{r}) dF_\alpha$$

$$= i \sum_{j, j'} v^*(\vec{k}, \vec{k}_{j'}) v(\vec{k}, \vec{k}_j) (2\vec{k} + \vec{k}_j + \vec{k}_{j'})_\alpha S_{\alpha\beta}(\vec{k}_j - \vec{k}_{j'}) ,$$

wobei der Tensor $S_{\alpha\beta}$ durch das Oberflächenintegral

$$(5.25) \quad S_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \int_{\partial V_C} dF_\alpha \underline{x}_\beta e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

definiert ist, das wir zunächst für ein beliebiges $\vec{k} \in \mathbb{R}_3$ auswerten wollen. Zur expliziten Berechnung von $S_{\alpha\beta}$ machen wir folgende Schritte

$$(5.26) \quad s_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \frac{1}{i} \left[\frac{\partial}{\partial q_\beta} \int_{\partial V_C} e^{i\vec{q}\vec{r}} dF_\alpha \right]_{\vec{q}=\vec{k}} \quad \text{mit } \vec{q} \in \mathbb{R}_3.$$

Mittels des Gaußschen Satzes formen wir das Oberflächen- in ein Volumenintegral um und bekommen

$$(5.27) \quad s_{\alpha\beta}(\vec{k}) = v_C \left\{ \frac{\partial}{\partial q_\beta} [q_\alpha \tilde{g}(\vec{q})] \right\}_{\vec{q}=\vec{k}} \\ = v_C \left\{ \delta_{\alpha\beta} \tilde{g}(\vec{q}) + q_\alpha \frac{\partial \tilde{g}(\vec{q})}{\partial q_\beta} \right\}_{\vec{q}=\vec{k}},$$

wenn wir die Abkürzung

$$(5.28) \quad \tilde{g}(\vec{q}) = \frac{1}{v_C} \int_{V_C} e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \quad \text{mit } \vec{q} \in \mathbb{R}_3$$

eingeführen. Da die Funktion $\tilde{g}$ für alle reziproken Gittervektoren $\vec{k} \neq 0$ verschwindet (siehe Anhang 2, Abschnitt 4), vereinfacht sich das Oberflächenintegral zu

$$\int_{\partial V_C} x_\beta (\psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r})) \frac{\partial \psi_{b,\vec{k}}(\vec{r})}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \psi_{b,\vec{k}}^*(\vec{r})}{\partial x_\alpha} \psi_{b,\vec{k}}(\vec{r}) dF_\alpha = i v_C \sum_{j,j'} v^*(\vec{k}, \vec{k}_{j'}) v(\vec{k}, \vec{k}_j)^*$$

$$(5.29) \quad \left\{ 2(\vec{k} + \vec{k}_j)_\beta \delta_{\vec{k}_j, \vec{k}_j} + \frac{\partial \tilde{g}(\vec{q})}{\partial q_\beta} \right\}_{\vec{q}=\vec{k}_j - \vec{k}_j}^* \\ \sum_{\alpha=1}^3 (2\vec{k} + \vec{k}_j + \vec{k}_{j'})_\alpha (\vec{k}_j - \vec{k}_{j'})_\alpha \}.$$

Wegen Gl. (5.17) können dann die Diagonalelemente des Impulsoperators in der folgenden Form geschrieben werden

$$\frac{1}{V_c} \int_{V_c} \psi_{\vec{b}\vec{k}}^*(\vec{r}) \vec{p} \psi_{\vec{b}\vec{k}}(\vec{r}) d^3r = \frac{\hbar}{2} \sum_{j,j'} v^*(\vec{k}, \vec{k}_j) v(\vec{k}, \vec{k}_j) \{ 2(\vec{k} + \vec{k}_j) \delta_{\vec{k}_j, \vec{k}_j} ,$$

$$(5.30) \quad + \frac{\partial \tilde{g}(\vec{q})}{\partial q_\beta} \Big|_{\vec{q}=\vec{k}_j - \vec{k}_j} * (2\vec{k} + \vec{k}_j + \vec{k}_j,) (\vec{k}_j - \vec{k}_j,) \} .$$

Sie sind nur noch durch den Anteil der ebenen Wellen der MAPW-Funktionen bestimmt. Dieser Ausdruck eignet sich besonders gut für den Test der Qualität der Wellenfunktionen, da die Diagonalelemente des Impulsoperators ja aus $\text{grad } \epsilon_{\vec{b}\vec{k}}$ bestimmt werden können.

6. Rechnungen und Ergebnisse für Kupfer

6.1 Testrechnungen für die Diagonalelemente des Impuls-operators

6.1.1 Direkte Auswertung von $\langle n\vec{k} | \vec{p} | n\vec{k} \rangle$ für den Fall

$$l_{\max} = 2.$$

Die benutzten Zahlenwerte E_{m1} , R_{m1} und $\frac{dR_{m1}}{dr}$ sind in der Tabelle 6.1a angegeben.

Die Diagonalelemente $\langle n\vec{k} | \vec{p} | n\vec{k} \rangle$ für den $\vec{k}$ -Punkt $\frac{2\pi}{a}(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ finden sich in der Tabelle 6.2, in der die Bandnummer n (Spalte 1), die Energie $\epsilon_{n\vec{k}}$ (Spalte 2), der Gradient $\nabla_{k\alpha} \epsilon_{n\vec{k}}$ (Für $\alpha = x$ Spalte 3, $\alpha = y$ Spalte 5 und $\alpha = z$ Spalte 7) und der relative Fehler δ_{α} in % (Für $\alpha = x$ Spalte 4, $\alpha = y$ Spalte 6 und $\alpha = z$ Spalte 8) angegeben sind. Aus ihr entnehmen wir, daß bei den Bändern 5 bis 25 die Übereinstimmung von $\frac{1}{m} \langle n\vec{k} | \vec{p} | n\vec{k} \rangle$ mit $\frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}$ recht gut ist, dagegen ist sie bei den Rumpfbändern und den höheren Bändern ziemlich schlecht. Schließlich tritt ein großer relativer Fehler δ_{α} (siehe (3.11)) auch dann auf, wenn die Komponenten $\nabla_{k\alpha} \epsilon_{n\vec{k}}$ selbst klein sind. Beispiele hierfür sind zunächst die Rumpfbänder ($n = 1$ bis 4), bei denen der Fehler bis zu 30 000% beträgt, während er bei Bändern aus dem mittleren Energiebereich einige Prozent beträgt.

Werte von E_{ml} , $R_{ml}(r_0)$ und $(dR_{ml}/dr)_{r=r_0}$ für Cu

Tab. 6.1a

l	m	$E_{ml}(\text{Ry})$	$R_{ml}(r_0)$	$(dR_{ml}/dr)_{r=r_0}$
0	1	-8.379	0.00960	-0.0304
0	2	-0.506	-0.412	0.2008
0	3	0.783	-0.179	0.604
1	1	-5.440	-0.0195	0.0518
1	2	0.0396	0.466	-0.140
1	3	1.254	0.285	-0.524
2	1	-0.688	0.162	-0.085
2	2	-0.581	0.079	-0.154
2	3	0.637	-0.494	-0.208

Tab. 6.1b

l	m	$E_{ml}(\text{Ry})$	$R_{ml}(r_0)$	$(dR_{ml}/dr)_{r=r_0}$
0	1	-75.665	-0.296 E-06	-0.205 E-05
0	2	- 8.379	0.00960	-0.0304
0	3	- 8.184	-0.527	-1.230
0	4	- 0.506	-0.412	0.2008
0	5	2.200	0.132	0.800
0	6	8.000	0.314	-0.961
1	1	-65.860	0.580 E-06	0.366 E-05
1	2	- 5.711	-0.477	-0.803
1	3	- 5.440	-0.0195	0.0518
1	4	- 4.700	0.723	1.199
1	5	0.0396	0.466	-0.140
1	6	3.500	-0.158	-0.838
2	1	- 1.040	0.382	0.154
2	2	- 0.630	0.117	-0.123
2	3	0.208	-0.418	-0.320
2	4	2.500	-0.377	0.420
2	5	7.000	0.347	0.521
3	1	- 0.500	0.744	0.766
3	2	4.500	0.214	-0.709
3	3	7.300	-0.296	-0.574

Aus Tabelle 6.2 entnehmen wir ferner, daß je weiter man in Richtung auf höhere Bänder (höhere Energien) geht, umso mehr die Beziehung (3.8) verletzt ist.

In der Tabelle 6.3 sind die Diagonalelemente $\langle n\vec{k} | \vec{p} | n\vec{k} \rangle$ für den $\vec{k}$ -Punkt $\frac{2\pi}{a} (\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ dargestellt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind - wenn energetische Entartung vorliegt - mit Vorbehalt zu nehmen, da dann der Gradient nicht eindeutig bestimmt ist. Allgemein läßt sich sagen, daß bei nichtentarteten Zuständen der Fehler in derselben Größenordnung wie beim $\vec{k}$ -Punkt $\frac{2\pi}{a} (\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ ist. Bemerkenswert sind die Energiebänder 28, 37 und 53, bei denen der relative Fehler 0% beträgt. Diese hohe Genauigkeit läßt sich zwangslos erklären:

Beim MAPW-Verfahren ist jede Eigenfunktion aus einem Anteil mit ebenen Wellen und einem Anteil mit Radialfunktionen zusammengesetzt. Im Spezialfall dieser Energiebänder besteht die Wellenfunktion im wesentlichen aus ebenen Wellen. Wird der $\vec{p}$ -Operator auf eine solche Eigenfunktion angewandt, so bekommt man eine Funktion, die wiederum im Raum der Ansatzfunktionen des Ritz-Verfahrens liegt. Es ist dann zu erwarten, daß das Matrixelement $\frac{\hbar}{m} \langle n\vec{k} | \vec{p} | n\vec{k} \rangle$ mit dem Wert des Gradienten $\nabla_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}$ übereinstimmt. Umgekehrt erwarten wir, daß diese Übereinstimmung dann schlecht ist, wenn die Eigenfunktion überwiegend aus Radialfunktionen besteht. Dies liegt daran, daß die Ableitungen der Radialfunktionen (Anwendung von $\vec{p}$ auf R_{ml})

schlecht durch die Radialfunktionen des Ansatzraumes dargestellt werden (Bohn 1984). Formal bedeutet dies, daß

$$(6.1) \quad \vec{\underline{P}}(T_R) - (\vec{\underline{P}}T_R) \cap T$$

nicht leer ist, wobei T der Raum der Ansatzfunktionen und T_R der Unterraum der Radialfunktionen ist.

Tab. 6.2: Test der Diagonalelemente für den $\vec{k}$ -Punkt

$$\frac{2\pi}{a}(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$$

$$[l_{\max} = 2]$$

n	$\varepsilon_n(\vec{k})$	$\nabla_{k_x} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_x (\%)$	$\nabla_{k_y} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_y (\%)$	$\nabla_{k_z} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_z (\%)$
1	-8.379	.146E-02	84.784	-.171E-04	99.546	-.171E-04	99.546
2	-5.440	-.998E-04	904.399	-.221F-02	35.110	-.221E-02	35.110
3	-5.436	-.103E-01	18.676	-.113E-05	31721.724	-.113E-05	31721.225
4	-5.435	-.301F-02	17.925	.215F-02	18.243	.215E-02	18.243
5	-.736	.555E-01	5.623	.707E-01	1.158	.707E-01	1.158
6	-.699	-.132	1.665	.119	2.055	.119	2.055
7	-.631	.115	1.375	-.904E-01	1.602	-.904E-01	1.602
8	-.597	.142	1.254	-.115	1.688	-.115	1.688
9	-.535	-.439E-02	47.711	-.146E-01	1.194	-.146E-01	1.194
10	-.302	1.27	.436	.437	.418	.437	.418
11	.136	-.530	.001	-1.25	.775	-1.25	.775
12	.570	-2.13	.858	.379	1.464	.379	1.464
13	.826	-.590	.611	.591	.591	.591	.591
14	1.098	-.200	4.988	.177	7.359	.177	7.359
15	1.801	-.261	2.396	1.99	.022	1.99	.022
16	2.130	1.14	.688	-1.16	1.314	-1.16	1.314
17	2.202	1.34	1.114	-1.10	.798	-1.10	.798
18	2.654	2.48	1.026	-1.08	2.145	-1.08	2.145
19	2.921	-1.76	.350	-1.20	2.533	-1.20	2.533
20	3.044	-1.44	1.257	-1.10	2.238	-1.10	2.238
21	3.272	2.45	.082	.658	.330	.658	.330
22	3.536	2.11	2.677	.654	.291	.654	.291
23	3.743	1.23	5.969	1.61	1.688	1.61	1.688
24	3.818	1.56	.050	1.66	.599	1.66	.599
25	4.197	-3.24	3.070	-.741	2.724	-.741	2.724

Tab. 6.2: Fortsetzung 1

n	$\varepsilon_n(\vec{k})$	$\nabla_{k_x} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_x(\%)$	$\nabla_{k_y} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_y(\%)$	$\nabla_{k_z} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_z(\%)$
26	4.392	.573	11.136	.957	2.587	.957	2.587
27	4.470	-1.09	.914	1.71	2.015	1.71	2.015
28	4.686	1.30	12.614	-2.03	.295	-2.03	.295
29	4.875	-2.96	.921	.323	3.128	.323	3.128
30	5.096	-1.40	64.243	1.18	11.771	1.18	11.771
31	5.242	-2.83	.985	.519	4.718	.519	4.718
32	5.463	-1.49	2.774	-1.87	2.184	-1.87	2.184
33	5.667	-356	4.391	-2.23	4.513	-2.23	4.513
34	5.863	1.19	14.696	.305	42.665	.305	42.665
35	6.330	-643	6.460	-482	19.629	-482	19.629
36	6.364	1.25	8.548	.441	19.820	.441	19.820
37	6.696	-789	.915	.724	19.139	.724	19.139
38	6.715	-328	4.699	-914	.609	-914	.609
39	6.810	-517	.717	.687	4.103	.687	4.103
40	7.265	-804	17.998	-794	34.093	-794	34.093
41	7.602	-1.23	27.496	.281	6.498	.281	6.498
42	7.798	-641	10.134	1.17	10.022	1.17	10.022
43	7.892	3.93	.899	-1.96	2.293	-1.96	2.293
44	8.045	.546	59.970	-258	89.093	-258	89.093
45	8.081	2.74	10.938	.871	.720	.871	.720
46	8.364	1.74	3.111	-1.62	3.262	-1.62	3.262
47	8.492	-205	37.988	2.33	2.890	2.33	2.890
48	8.587	.344	30.362	.470	7.813	.470	7.813
49	8.744	2.16	.529	1.41	.938	1.41	.938
50	8.771	-1.11	5.743	1.73	9.239	1.73	9.239

Tab. 6.2: Fortsetzung 2

n	$\varepsilon_n(\vec{k})$	$\nabla_{k_x} \varepsilon_n(\vec{k})$	δ_x (%)	$\nabla_{k_y} \varepsilon_n(\vec{k})$	δ_y (%)	$\nabla_{k_z} \varepsilon_n(\vec{k})$	δ_z (%)
51	9.161	-1.39	14.046	.541	89.415	.541	89.415
52	9.479	1.57	1.994	-1.86	15.815	-1.86	15.815
53	9.663	-2.92	28.767	-.889	5.716	-.889	5.716
54	9.948	1.18	16.257	.954E-01	13.998	.954E-01	13.998
55	10.084	.492	43.989	-1.76	.426	-1.76	.426
56	10.195	.433	24.762	.770	11.447	.770	11.447
57	10.255	-.184	63.303	-.586	3.235	-.586	3.235
58	10.273	-1.31	16.412	-1.40	5.903	-1.40	5.903
59	10.395	-4.44	1.048	-.941	2.129	-.941	2.129
60	10.665	.401	63.380	-1.69	1.067	-1.69	1.067
61	10.821	2.33	1.272	.823E-01	122.469	.823E-01	122.469
62	10.875	-1.82	14.891	.101	432.565	.101	432.565
63	11.042	2.09	5.992	.605	7.902	.605	7.902
64	11.223	2.82	.206	3.79	2.104	3.79	2.104
65	11.344	3.13	1.244	-.107	4.290	-.107	4.290
66	11.535	2.09	12.419	-.112	99.219	-.112	99.219
67	11.641	-.243E-01	485.932	-1.95	2.351	-1.95	2.351
68	11.687	-1.14	5.132	-1.84	3.675	-1.84	3.675
69	11.939	.279	84.347	.476	73.180	.476	73.180
70	12.105	2.18	.763	.443	1.586	.443	1.586
71	12.503	-3.80	13.456	2.16	22.483	2.16	22.483
72	12.796	-.765	77.711	-1.61	7.128	-1.61	7.128
73	12.960	-2.54	37.646	-.893	22.495	-.893	22.495
74	13.561	-2.56	4.649	-.757	39.235	-.757	39.235
75	13.744	3.88	37.118	1.22	14.781	1.22	14.781
76	14.334	1.41	33.945	1.46	1.310	1.46	1.310
77	14.373	.270	88.176	-1.95	6.887	-1.95	6.887
78	15.620	-2.15	57.225	-.498	67.047	-.498	67.047

Tab. 6.3: Test der Diagonalelemente für den $\vec{k}$ -Punkt $\frac{2\pi}{a} (\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ [$l_{\max} = 2$]

n	$\varepsilon_n(\vec{k})$	$\nabla_{k_x} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_x(\%)$	$\nabla_{k_y} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_y(\%)$	$\nabla_{k_z} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_z(\%)$
1	-8.380	.146E-02	79.328	.146E-02	79.328	.146E-02	79.328
2	-5.437	-.103E-01	25.782	-.103E-01	25.782	-.103E-01	25.782
3	-5.433	-.872E-03	19.516	-.872E-03	19.516	-.305E-02	18.738
4	-5.433	-.232E-02	18.835	-.232E-02	18.835	-.146E-03	24.921
5	-.890	.374	1.205	.374	1.205	.374	1.205
6	-.655	.453E-01	4.441	.453E-01	4.441	.453E-01	4.441
7	-.633	-.171E-01	10.905	-.171E-01	10.905	-.159E-01	12.667
8	-.633	-.163E-01	12.051	-.163E-01	12.051	-.175E-01	10.371
9	-.577	.245E-01	3.462	.245E-01	3.462	.141	.483
10	-.577	.102	.167	.102	.167	-.142E-01	9.540
11	.563	-1.30	.829	-1.30	.829	-1.30	.829
12	1.314	-.236	.060	-.236	.060	-.236	.060
13	1.319	.440	.845	.440	.845	-1.47	.288
14	1.319	-.831	.189	-.831	.189	1.08	.592
15	1.753	-1.17	1.444	-1.17	1.444	.433	1.550
16	1.753	-1.01	1.142	-1.01	1.142	-1.70	1.453
17	1.834	.120	.491	.120	.491	.120	.491
18	2.164	.312	3.233	.312	3.233	2.07	.154
19	2.164	1.49	.369	1.49	.369	-.275	4.510
20	2.541	.689	1.756	.689	1.756	.689	1.756
21	2.952	1.97	.148	1.97	.148	1.97	.148
22	3.322	1.98	1.256	1.98	1.256	.356	.459
23	3.322	.898	1.046	.898	1.046	2.52	1.293
24	4.085	-1.15	2.974	-1.15	2.974	-2.70	1.906
25	4.085	-2.18	2.094	-2.18	2.094	-.636	4.485

Tab. 6.3: Fortsetzung 1

n	$\varepsilon_n(\vec{k})$	$V_{k_x} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_x(\%)$	$V_{k_y} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_y(\%)$	$V_{k_z} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_z(\%)$
26	4.233	.923F-01	144.957	.923E-01	144.957	.923E-01	144.957
27	4.965	-.674	2.477	-.674	2.477	-.674	2.477
28	5.101	.347	.000	.347	.000	.347	.000
29	5.714	-1.22	3.697	-1.22	3.697	.671	4.159
30	5.714	.410E-01	81.941	.410E-01	81.941	-1.85	2.747
31	6.031	.812	7.003	.812	7.003	-1.28	4.639
32	6.031	-.583	3.541	-.583	3.541	1.51	6.335
33	6.217	-1.50	1.669	-1.50	1.669	-1.50	1.669
34	6.261	-1.47	1.852	-1.47	1.852	.465	13.618
35	6.261	-.180	18.358	-.180	18.358	-2.12	2.714
36	6.600	-1.77	.062	-1.77	.062	-1.77	.062
37	6.633	-1.25	.000	-1.25	.000	-1.25	.000
38	6.908	-.426	31.559	-.426	31.559	-.702	3.266
39	6.908	-.610	4.844	-.610	4.844	-.334	55.938
40	7.133	-.242	4.656	-.242	4.656	-.242	4.656
41	7.301	.423	.609	.423	.609	2.28	1.532
42	7.301	1.66	1.350	1.66	1.350	-.197	7.670
43	7.407	-.222	20.395	-.222	20.395	-.222	20.395
44	7.766	.337	7.061	.337	7.061	-1.03	10.548
45	7.766	-.573	11.231	-.573	11.231	.791	8.570
46	8.108	.255	.615	.255	.615	.255	.615
47	8.386	.849	6.595	.849	6.595	1.72	15.291
48	8.386	1.43	13.572	1.43	13.572	.558	2.360
49	8.813	1.35	1.056	1.35	1.056	1.35	1.056
50	8.835	2.36	2.303	2.36	2.303	-.158	30.198

Tab. 6.3: Fortsetzung 2

n	$\varepsilon_n(\vec{k})$	$\nabla_{k_x} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_x(\%)$	$\nabla_{k_y} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_y(\%)$	$\nabla_{k_z} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_z(\%)$
51	8.335	.680	7.336	.680	7.336	3.20	1.768
52	8.909	2.42	15.576	2.42	15.576	2.42	15.576
53	9.113	2.29	.000	2.29	.000	2.29	.000
54	9.639	-1.26	49.165	-1.26	49.165	.455	40.929
55	9.639	-1.16	285.490	-1.16	285.490	-1.83	41.688
56	9.745	.362	46.731	.362	46.731	3.44	2.880
57	9.745	2.41	5.070	2.41	5.070	-.664	28.945
58	9.847	1.98	1.488	1.98	1.488	1.98	1.488
59	10.039	2.97	1.433	2.97	1.433	1.90	1.883
60	10.039	2.26	1.686	2.26	1.686	3.33	1.348
61	10.371	-2.08	27.654	-2.08	27.654	-2.08	27.654
62	10.697	-2.57	31.304	-2.57	31.304	-4.12	41.909
63	10.697	-3.60	39.390	-3.60	39.390	-2.05	24.194
64	10.917	-1.81	40.510	-1.81	40.510	-1.81	40.510
65	11.347	3.37	2.407	3.37	2.407	3.37	2.407
66	12.324	-1.96	12.624	-1.96	12.624	-4.64	22.986
67	12.324	-3.75	21.175	-3.75	21.175	-1.07	2.315
68	12.833	-1.56	29.148	-1.56	29.148	-.639	49.181
69	12.833	-.946	39.180	-.946	38.180	-1.86	26.856
70	13.220	-2.58	6.615	-2.58	6.615	-2.58	6.615
71	15.015	-.266	555.803	-.266	555.803	-.266	555.803
72	15.537	.968	14.540	.968	14.540	.756	45.599
73	15.537	.827	22.117	.827	22.117	1.04	29.121
74	16.734	.167	21.969	.167	21.969	.167	21.969

6.1.2 Alternativen zur Berechnung der Matrixelemente

$$\langle n\vec{k} | \vec{p} | n\vec{k} \rangle$$

Wir haben festgestellt, daß Schwierigkeiten bei der Auswertung der Matrixelemente $\langle n\vec{k} | \vec{p} | n\vec{k} \rangle$ auftreten können, weil der Teilraum T_R der Radialfunktionen nicht invariant unter der Anwendung des Impulsoperators ist. Um sie zu umgehen, wollen wir nun zwei Alternativen betrachten:

i) Die Matrixelemente werden mit verbesserten MAPW-Funktionen ausgewertet. Es wurde $l_{\max} = 3$ gesetzt. Die Kerngrößen der entsprechenden Radialfunktionen sind in Tab. 6.1b aufgeführt. Gegenüber dem früheren Funktionssatz (siehe Tab. 6.1a) wurde für $l=0$ u.a. eine Radialfunktion mit der Energie $E_{m1} = -75.7$ Ry (entsprechend dem atomaren 2s-Niveau) und eine mit $E_{m1} = -8.184$ Ry hinzugenommen; letztere hat näherungsweise denselben Verlauf wie die Ableitung der Radialfunktion mit der Energie $E_{m1} = -8.379$ Ry. In analoger Weise wurde für $l=1$ eine Radialfunktion mit $E_{m1} = -65.9$ Ry (entsprechend dem atomaren 2p-Niveau) und eine mit $E_{m1} = -5.711$ Ry zusätzlich mitgenommen, wobei letztere der Ableitung der Radialfunktion mit der Energie $E_{m1} = -5.440$ Ry entspricht (Unterabschnitt a).

ii) Die Matrixelemente werden mittels der Kommutatorrelation ausgewertet (siehe Abschnitt 5.2). Dies wird in Unterabschnitt b geschehen.

a) Direkte Auswertung der Matrixelemente $\langle n\vec{k} | \vec{p} | n\vec{k} \rangle$
für $l_{\max} = 3$

Folgende Parameter wurden zugrundegelegt

$$(6.2) \quad \left\{ \begin{array}{l} l_{\max} = 3 \\ N_0 = N_1 = 6 ; N_2 = 5 ; N_3 = 3 \\ Q_{\text{MAXSQ}} = 15.9 \quad (J \sim 73 \text{ ebene Wellen}) . \end{array} \right.$$

Die entsprechenden Kerngrößen $E_{m1}, R_{m1}(r_0)$ und $\frac{dR_{m1}}{dr}(r_0)$ sind in der Tabelle 6.1b angegeben.

Die für diesen Ritzansatz erhaltenen Zahlenwerte $\langle n\vec{k} | \hat{p} | n\vec{k} \rangle$ für den $\vec{k}$ -Punkt $\frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$ sind in der Tabelle 6.4 dargestellt. Die Energieniveaus mit den Konfigurationen 2S und 2p sind nicht angegeben, da wir die Ergebnisse der Tabelle 6.4 mit denen der Tabelle 6.2 vergleichen wollen. Daher beginnt Tabelle 6.4 mit den Zuständen, die den Konfigurationen 3S und 3p entsprechen. Betrachten wir zunächst die Rumpfbänder:

Bei den Bändern 2 und 4 (Tab. 6.4) hat die Hinzunahme spezieller zusätzlicher Radialfunktionen wirklich bessere Ergebnisse erbracht, als in dem in Tabelle 6.2 beschriebenen Fall. Und zwar ist bei der z-Komponente der relative Fehler 0.9% bzw. 1.9%. Bei den Bändern 1 und 3 ist der Fehler zwar auch kleiner geworden, die gewünschte Genauigkeit ist bei der z-Komponente aber lange noch nicht erreicht. Hier beträgt der Fehler 41.2% bzw. 14.07%. Vergleicht man die Bänder 5 bis 20, so sieht man, daß auch hier der Fehler kleiner bei $l_{\max} = 3$ als bei $l_{\max} = 2$ ist. Selbst beim 9. Band, wo der Fehler wegen des kleinen Wertes von $\nabla_{k_X} \epsilon_{n\vec{k}}$

sehr groß ist, geht δ_x von 47.7% (Tab. 6.2) auf 15.9% (Tab. 6.4) zurück. Weiter entnehmen wir aus Tab. 6.4, daß die Eigenfunktionen für die hinzukommenden hochliegenden Energieeigenwerte (Band 80 bis 103) für die Berechnung der Matrixelemente des Impulsoperators völlig ungeeignet sind.

Tab. 6.4: Test der Diagonalelemente für den $\vec{k}$ -Punkt $\frac{2\pi}{a} (\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ [$l_{\max} = 3$]

n	$\varepsilon_n(\vec{k})$	$V_{k_x} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_x(\%)$	$V_{k_y} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_y(\%)$	$V_{k_z} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_z(\%)$
1	-8.379	.153E-02	.244	.772E-05	41.231	.772E-05	41.231
2	-5.440	.680E-04	97.031	-.224E-02	.859	-.224E-02	.859
3	-5.436	-.104E-01	.436	-.489E-04	14.074	-.489E-04	14.074
4	-5.435	-.300E-02	1.545	.214E-02	1.861	.214E-02	1.861
5	-.737	.568E-01	.024	.712E-01	.260	.712E-01	.260
6	-.700	-.132	.044	.118	.029	.118	.029
7	-.631	.115	.093	-.904E-01	.229	-.904E-01	.229
8	-.597	.142	.023	-.115	.021	-.115	.021
9	-.536	-.410E-02	15.959	-.146E-01	.239	-.146E-01	.239
10	-.302	1.27	.014	.437	.035	.437	.035
11	.135	-.530	.025	-1.25	.044	-1.25	.044
12	.569	-2.13	.080	.379	.180	.379	.180
13	.824	-.591	.105	.592	.109	.592	.109
14	1.097	-.195	1.117	.173	1.529	.173	1.529
15	1.795	-.261	.457	1.97	.099	1.97	.099
16	2.119	1.11	.257	-1.14	.296	-1.14	.296
17	2.189	1.34	.123	-1.09	.093	-1.09	.093
18	2.625	2.43	.163	-1.05	.137	-1.05	.137
19	2.883	-1.68	.235	-1.15	.165	-1.15	.165
20	3.005	-1.44	.068	-1.08	.037	-1.08	.037
21	3.218	2.37	.064	.592	.608	.592	.608
22	3.456	2.04	.101	.618	.043	.618	.043
23	3.631	1.13	.092	1.56	.116	1.56	.116
24	3.752	1.24	.510	1.49	.554	1.49	.554
25	4.093	-2.75	.562	-.620	.838	-.620	.838

Tab. 6.4: Fortsetzung 1

n	$\varepsilon_n(\vec{k})$	$\nabla_{k_x} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_x(\text{°})$	$\nabla_{k_y} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_y(\text{°})$	$\nabla_{k_z} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_z(\text{°})$
26	4.239	.817	.490	1.15	.266	1.15	.266
27	4.323	-1.72	1.019	1.67	.878	1.67	.878
28	4.533	1.04	.223	-1.99	.656	-1.99	.656
29	4.680	-3.09	1.039	.330	.336	.330	.336
30	4.874	-.754	.452	1.01	.039	1.01	.039
31	5.103	-2.62	1.061	.554	1.320	.554	1.320
32	5.337	-.876	.086	-1.68	.705	-1.68	.705
33	5.423	-.319	.292	-2.07	1.925	-2.07	1.925
34	5.463	1.58	.278	.347	2.501	.347	2.501
35	6.031	-1.98	.514	-.293E-01	16.510	-.293E-01	16.510
36	6.082	-.817	.111	-.788	.102	-.788	.102
37	6.169	1.17	3.591	.144	.323	.144	.323
38	6.193	.977	.576	-.161	.838	-.161	.838
39	6.517	-.189	8.297	-1.22	2.087	-1.22	2.087
40	6.608	-1.40	1.246	-.305	1.397	-.305	1.397
41	7.019	-2.03	1.767	.290	4.968	.290	4.968
42	7.204	-.455	1.770	.206	6.871	.206	6.871
43	7.491	-.624	1.519	-.388E-01	10.912	-.388E-01	10.912
44	7.594	.359	2.214	2.02	2.341	2.02	2.341
45	7.609	3.13	1.290	-.976	.871	-.976	.871
46	7.757	1.92	4.468	-1.15	3.075	-1.15	3.075
47	7.981	-.436	2.350	.914	.603	.914	.603
48	8.122	.928	.998	.431	1.561	.431	1.561
49	8.168	1.02	.349	.682	3.813	.682	3.813
50	8.604	2.01	1.202	.349	6.799	.349	6.799

Tab. 6.4: Fortsetzung 2

n	$\varepsilon_n(\vec{k})$	$\nabla_{\mathbf{k}_x} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_{\mathbf{x}}(\%)$	$\nabla_{\mathbf{k}_y} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_{\mathbf{y}}(\%)$	$\nabla_{\mathbf{k}_z} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_z(\%)$
51	8.640	2.16	.066	-1.01	1.992	-1.01	1.992
52	8.712	-.303E-01	182.795	1.94	1.689	1.94	1.689
53	8.868	-.734	.262	3.13	.263	3.13	.263
54	9.191	1.25	3.798	.750	3.814	.750	3.814
55	9.299	1.56	2.577	.137	1.715	.137	1.715
56	9.562	.936	3.984	.112	2.516	.112	2.516
57	9.709	.288	8.866	-.774	3.143	-.774	3.143
58	9.822	-1.78	.145	-1.74	1.815	-1.74	1.815
59	9.854	1.36	10.056	.173	5.874	.173	5.874
60	10.028	-4.40	1.715	-1.42	1.953	-1.42	1.953
61	10.146	-.266	12.578	-.793	1.399	-.793	1.399
62	10.410	-.335E-01	186.209	-.217	29.443	-.217	29.443
63	10.475	-2.86	4.471	-1.26	.086	-1.26	.086
64	10.588	.778	.665	-2.14	5.049	-2.14	5.049
65	10.766	2.05	8.952	1.09	6.310	1.09	6.310
66	10.816	-.424	5.080	-1.19	6.412	-1.19	6.412
67	10.998	1.55	3.669	2.02	7.791	2.02	7.791
68	11.100	.584	8.700	-.119	16.090	-.119	16.090
69	11.376	.680	3.483	-.198	1.496	-.198	1.496
70	11.387	3.28	2.100	-.894	5.657	-.894	5.657
71	11.524	1.23	3.768	-.223	18.192	-.223	18.192
72	11.609	-2.75	5.362	.884	4.777	.884	4.777
73	11.772	-.812E-01	121.848	-.872	1.185	-.872	1.185
74	11.936	3.86	4.186	.229	1.644	.229	1.644
75	12.043	-1.30	4.715	-.396	7.967	-.396	7.967

Tab. 6.4: Fortsetzung 3

n	$\varepsilon_n(\vec{k})$	$\nabla_{k_x} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_x(\text{e})$	$\nabla_{k_y} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_y(\text{e})$	$\nabla_{k_z} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_z(\text{e})$
76	12.174	2.21	.605	-.649	3.008	-.649	3.008
77	12.291	-3.90	2.212	1.10	2.294	1.10	2.294
78	12.564	-.524	27.121	-2.39	2.331	-2.39	2.331
79	12.947	-.446	85.416	1.04	19.149	1.04	19.149
80	13.058	.109	356.113	-.180	61.621	-.180	61.621
81	13.265	3.47	20.857	.395	1.842	.395	1.842
82	13.917	-.822	17.200	-1.05	30.566	-1.05	30.566
83	13.941	-1.68	14.987	.549	65.935	.549	65.935
84	14.440	-.514	79.879	1.88	45.915	1.88	45.915
85	14.755	-.228	225.326	.960	35.120	.960	35.120
86	15.401	-.599	182.883	-.615	49.646	-.615	49.646
87	15.663	.687	61.125	.400	150.447	.400	150.447
88	15.696	-1.42	15.045	.183	120.570	.183	120.570
89	16.310	-1.87	74.617	-.319	239.231	-.319	239.231
90	16.526	-.716	215.084	.564E-01	1584.963	.564E-01	1584.962
91	17.262	-.204E-01	1360.375	-.171	143.905	-.171	143.905
92	17.315	-1.63	34.797	1.13	72.536	1.13	72.536
93	17.907	-.463	61.000	.495	39.371	.495	39.371
94	18.672	.833	75.228	-.723	50.724	-.723	50.724
95	25.356	1.87	111.970	-.983E-01	463.393	-.983E-01	463.400
96	25.557	-2.71	77.219	2.28	90.950	2.28	90.950
97	26.831	.453	192.078	1.09	66.280	1.09	66.280
98	27.216	4.28	79.226	-1.18	56.770	-1.18	56.770
99	27.591	1.06	74.351	-.748	87.603	-.748	87.603
100	30.149	-2.18	15.739	2.09	70.806	2.09	70.806
101	30.699	-.321	178.250	-.266E-01	694.807	-.266E-01	694.799
102	32.500	.721E-01	246.655	-2.82	54.123	-2.82	54.123
103	34.243	5.33	47.301	.574	10.469	.574	10.469

- b) Auswertung von $\langle n\vec{k} | \vec{P} | n\vec{k} \rangle$ mittels der Kommutator-relation

Wie in Abschnitt 6.1.1 wurden hier die Parameter (3.6) zugrundegelegt. Die Diagonal-Elemente $\langle n\vec{k} | \vec{P} | n\vec{k} \rangle$ für den $\vec{k}$ -Punkt $\frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$ sind in der Tabelle 6.5 dargestellt. Sie haben die Besonderheit, daß sie nur durch das Oberflächenintegral (5.29) bestimmt sind (siehe (5.17) und (5.30)).

Tab. 6.5 können wir unmittelbar mit Tab. 6.2 vergleichen, da sowohl die Energien als auch die Gradienten dieselben sind. Wiederum betrachten wir die z-Komponente:

Bei den Rumpfbändern stellen wir eine deutliche Verbesserung fest, der relative Fehler bleibt aber ziemlich groß. Von Band 5 bis Band 25 ist der Fehler im allgemeinen eindeutig größer als der in Tab. 6.2 angegebene.

Weiterhin ist festzustellen, daß auch hier bei den höheren Bändern der Fehler im allgemeinen groß wird.

Tab. 6.5: Test der Diagonalelemente für den $\vec{k}$ -Punkt

$$\frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right) [l_{\max} = 2]$$

n	$\varepsilon_n(\vec{k})$	$V_{k_x \varepsilon_n}(\vec{k})$	$\delta_x(\%)$	$V_{k_y \varepsilon_n}(\vec{k})$	$\delta_y(\%)$	$V_{k_z \varepsilon_n}(\vec{k})$	$\delta_z(\%)$
1	-8.379	.145F-02	.241	-.171E-04	171.459	-.171E-04	171.459
2	-5.440	-.998F-04	222.858	-.221F-02	3.431	-.221E-02	3.431
3	-5.436	-.103F-01	1.794	-.113E-05	11317.254	-.113E-05	11317.254
4	-5.435	-.301F-02	2.089	.215E-02	.103	.215E-02	.103
5	-.736	.555E-01	13.084	.707E-01	3.078	.707E-01	3.078
6	-.649	-.132	4.288	.119	.841	.119	.841
7	-.631	.115	8.403	-.904E-01	3.375	-.904E-01	3.375
8	-.597	.142	2.311	-.115	2.685	-.115	2.685
9	-.536	-.439E-02	19.788	-.146E-01	.753	-.146E-01	.753
10	-.302	1.27	.084	.437	.483	.437	.483
11	.136	-.530	.848	-1.25	.743	-1.25	.743
12	.570	-2.13	1.408	.379	1.979	.379	1.979
13	.826	-.590	.149	.591	.925	.591	.925
14	1.098	-.200	1.066	.177	8.239	.177	8.239
15	1.801	-.261	4.474	1.99	1.621	1.99	1.621
16	2.130	1.14	6.662	-1.16	3.740	-1.16	3.740
17	2.202	1.34	1.200	-1.10	1.014	-1.10	1.014
18	2.654	2.48	7.036	-1.08	3.509	-1.08	3.509
19	2.921	-1.76	9.400	-1.20	3.404	-1.20	3.404
20	3.044	-1.44	2.009	-1.10	9.421	-1.10	9.421
21	3.272	2.45	14.324	.658	6.198	.658	6.198
22	3.536	2.11	7.649	.654	25.457	.654	25.457
23	3.743	1.23	17.376	1.61	13.391	1.61	13.391
24	3.814	1.56	7.419	1.66	6.460	1.66	6.460
25	4.197	-3.26	12.947	-.741	23.552	-.741	23.552

Tab. 6.5: Fortsetzung 1

n	$\epsilon_n(\vec{k})$	$\nabla_{k_x} \epsilon_n(\vec{k})$	$\delta_x (\%)$	$\nabla_{k_y} \epsilon_n(\vec{k})$	$\delta_y (\%)$	$\nabla_{k_z} \epsilon_n(\vec{k})$	$\delta_z (\%)$
26	4.392	.573	23.957	.957	8.572	.957	8.572
27	4.470	-1.99	13.906	1.71	8.616	1.71	8.616
28	4.686	1.30	14.869	-2.03	10.281	-2.03	10.281
29	4.875	-2.96	6.890	.323	16.339	.323	16.339
30	5.096	-140	20.136	1.18	25.763	1.18	25.763
31	5.242	-2.83	11.275	.519	41.883	.519	41.883
32	5.463	-1.49	2.441	-1.87	5.471	-1.87	5.471
33	5.667	-356	8.733	-2.23	19.389	-2.23	19.389
34	5.863	1.19	3.827	.305	7.772	.305	7.772
35	6.330	-643	9.824	-482	21.416	-482	21.416
36	6.364	1.25	1.982	.441	10.718	.441	10.718
37	6.696	-769	1.014	.724	9.910	.724	9.910
38	6.715	-328	40.706	-914	11.143	-914	11.143
39	6.810	-517	39.292	.697	.796	.697	.796
40	7.263	-806	20.805	-794	11.407	-794	11.407
41	7.602	-1.23	3.586	.281	36.898	.281	36.898
42	7.798	-641	31.826	1.17	12.782	1.17	12.782
43	7.992	3.93	8.675	-1.96	3.790	-1.96	3.790
44	8.045	.545	5.841	-258	38.611	-258	38.611
45	8.081	2.74	11.956	.871	16.913	.871	16.913
46	8.354	1.74	8.213	-1.62	2.417	-1.62	2.417
47	8.492	-205	52.223	2.33	2.353	2.33	2.353
48	8.587	.344	64.513	.470	.146	.470	.146
49	8.744	2.16	19.288	1.41	12.488	1.41	12.488
50	8.771	-1.11	16.069	1.73	2.666	1.73	2.666

Tab. 6.5: Fortsetzung 2

n	$\varepsilon_n(\vec{k})$	$V_{k_x} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_x(\%)$	$V_{k_y} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_y(\%)$	$V_{k_z} \varepsilon_n(\vec{k})$	$\delta_z(\%)$
51	9.161	-1.39	4.335	.541	28.604	.541	28.604
52	9.479	1.57	7.919	-1.86	11.915	-1.86	11.915
53	9.668	-2.92	9.668	-8.89	17.224	-8.89	17.224
54	9.948	1.18	11.524	.954E-01	68.179	.954E-01	68.179
55	10.084	.492	13.834	-1.76	24.736	-1.76	24.736
56	10.195	.633	6.400	.770	10.682	.770	10.682
57	10.255	-1.14	209.059	-586	16.247	-586	16.247
58	10.273	-1.31	24.876	-1.40	7.945	-1.40	7.945
59	10.396	-4.44	6.941	-941	7.412	-941	7.412
60	10.665	.401	35.392	-1.69	18.133	-1.69	18.133
61	10.821	2.33	23.650	.823E-01	149.827	.823E-01	149.827
62	10.876	-1.82	17.824	.101	58.931	.101	58.931
63	11.042	2.09	17.842	.605	25.311	.605	25.311
64	11.223	2.82	7.689	3.79	9.895	3.79	9.895
65	11.384	3.13	12.116	-1.07	22.256	-1.07	22.256
66	11.535	2.09	7.371	-1.12	29.820	-1.12	29.820
67	11.641	-2.43E-01	374.279	-1.95	8.936	-1.95	8.936
68	11.687	-1.14	9.115	-1.84	11.348	-1.84	11.348
69	11.939	.279	45.745	.476	2.766	.476	2.766
70	12.105	2.18	2.098	.443	16.934	.443	16.934
71	12.504	-3.80	10.029	2.16	15.025	2.16	15.025
72	12.796	-7.65	47.824	-1.61	18.637	-1.61	18.637
73	12.909	-2.54	11.567	-893	103.327	-893	103.327
74	13.561	-2.56	6.480	-757	52.388	-757	52.388
75	13.744	3.48	21.871	1.22	26.007	1.22	26.007
76	14.334	1.41	42.812	1.46	87.023	1.46	87.023
77	14.373	.270	121.320	-1.95	23.851	-1.95	23.851
78	15.620	-2.15	27.615	-498	38.551	-498	38.551

6.1.3 Folgerungen

In den Abbildungen 6.1 bis 6.3 ist der Quotient

$$\langle n\vec{k} | \hat{p}_z | n\vec{k} \rangle / \nabla_{k_z} \varepsilon_{n\vec{k}}$$

für verschiedene Bänder dargestellt.

Da er nicht immer positiv ist, wurde der positive Wert durch das Zeichen "•" und der negative (zunächst mit dem Faktor (-1) multipliziert) durch das Zeichen "o" aufgetragen.

Aus den Abbildungen 6.1 und 6.3 entnehmen wir, daß die Benutzung der Kommutatorrelation im allgemeinen mehr Ausreißer liefert. Schließlich zeigt Abb. 6.2, daß die Hinzunahme weiterer Radialfunktionen zu der geringsten Anzahl von Ausreißern im Bereich des 1. bis 78. Band führt. Diese Ergebnisse machen deutlich, daß die Diagonalelemente des Impulsoperators von der Wahl der Radialfunktionen des MAPW-Formalismus ziemlich empfindlich abhängen.

Es ist weiter nicht zweckmäßig, die Matrixelemente des Impulsoperators mittels der Kommutatorrelation aus den Matrixelementen des Ortsoperators zu berechnen. Es erscheint deshalb auch nicht ratsam, Umformungen unter Verwendung der Kommutatorrelation durchzuführen.

Fig. 6.1: Test der Diagonalelemente (direkt berechnet) für $l_{\max} = 2$

und $\vec{k} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$

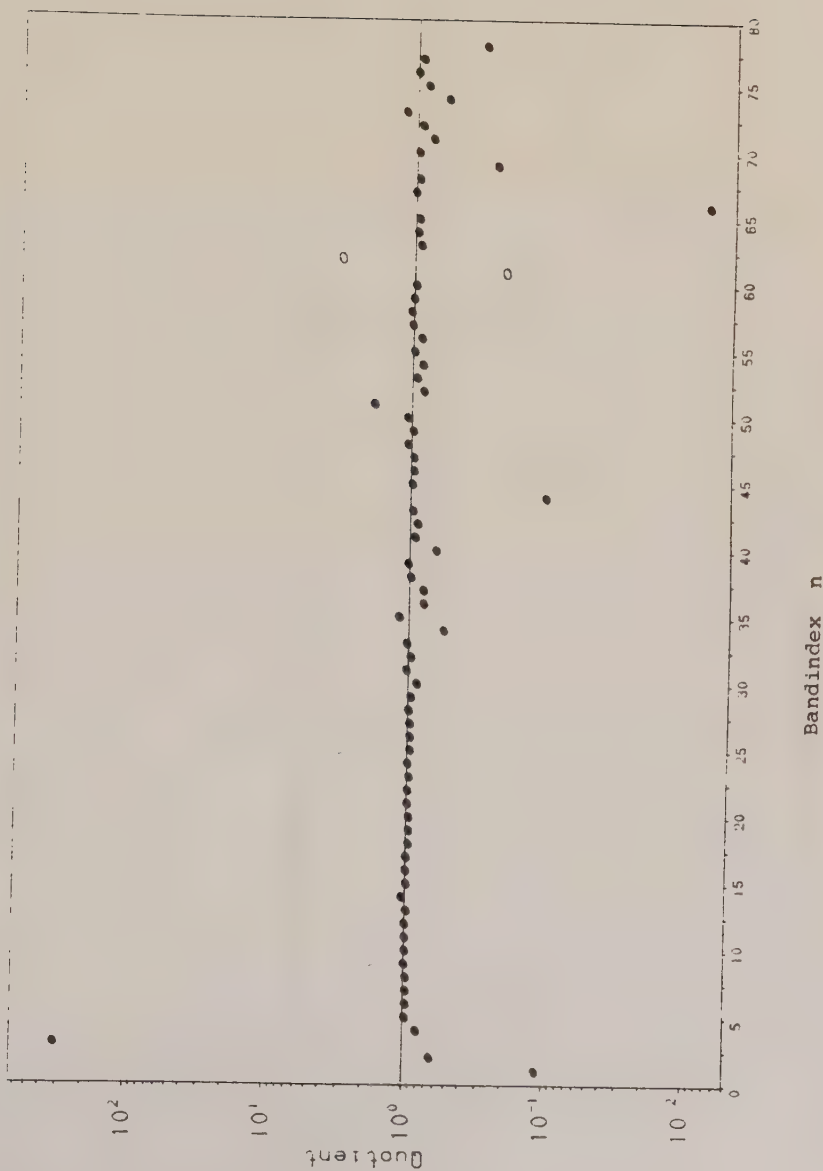


Fig. 6.2: Test der Diagonalelemente (direkt berechnet)
für $l_{\max} = 3$ und $\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$

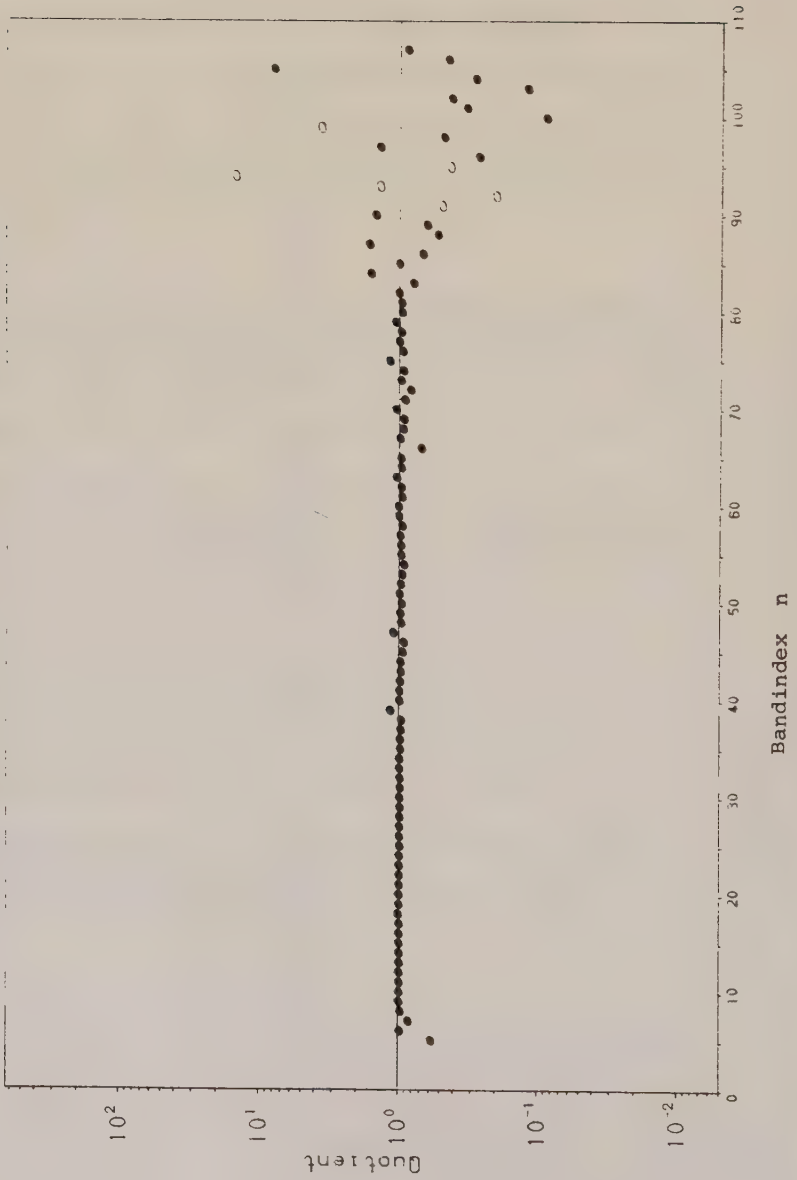
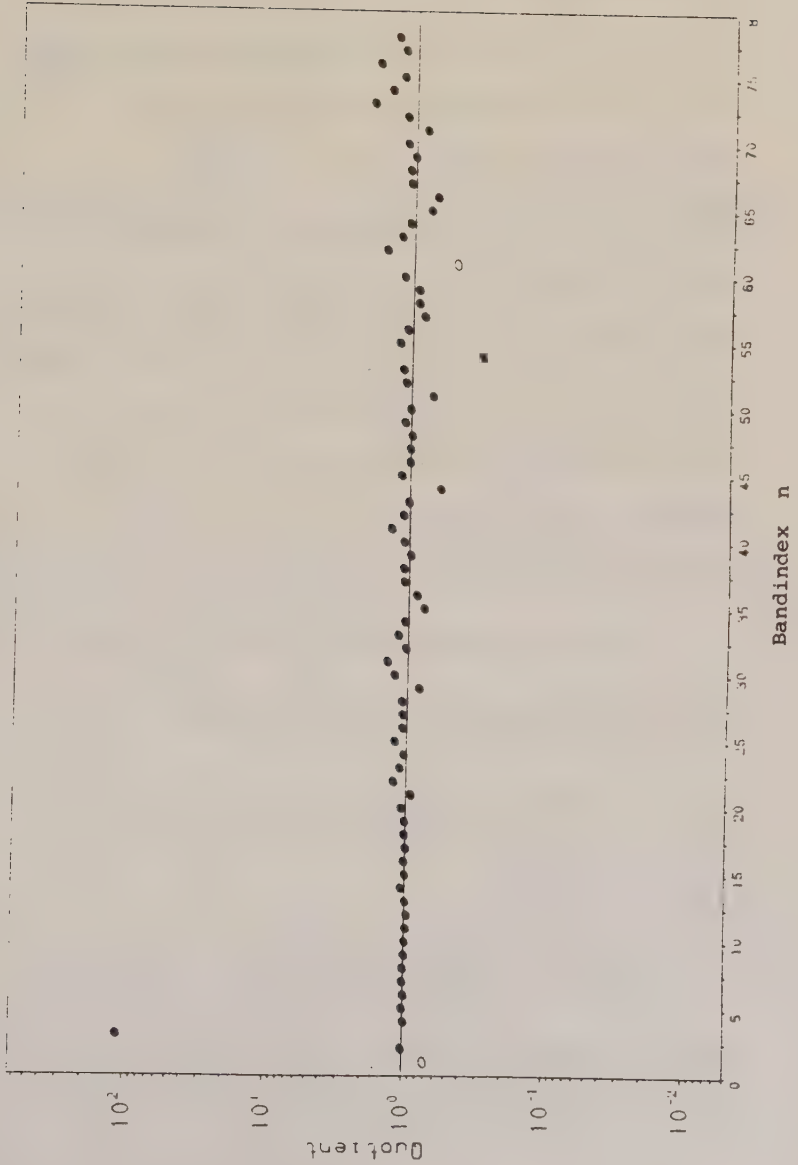


Fig. 6.3: Test der Diagonalelemente (indirekt berechnet)

für $l_{\max} = 2$ und $\hat{k} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$



6.2 Testrechnungen für die Nichtdiagonalelemente des Impulsoperators

Die Nichtdiagonalelemente des Impulsoperators $\langle n' \vec{k} | \vec{p} | n \vec{k} \rangle$ spielen bei verschiedenen Phänomenen eine Rolle; sie bestimmen insbesondere die optischen Übergänge.

In Abschnitt 6.1 konnten wir mit Hilfe von Gl. (3.8) die Genauigkeit der Diagonalelemente des Impulsoperators unmittelbar kontrollieren. Bei den Nichtdiagonalelementen kann ein solcher Test nur indirekt erfolgen, da es keine Möglichkeit gibt, die zugehörigen exakten Werte zu gewinnen. Im folgenden werden wir die kinetische Energie (Abschnitt 6.2.1) und die sogenannte f-Summenregel (Abschnitt 6.2.2) dazu benutzen, um die Genauigkeit der Nichtdiagonalelemente zu überprüfen.

6.2.1 Test unter Verwendung der kinetischen Energie

Wir machen von der Vollständigkeitsrelation

$$(6.3) \quad \sum_{n''} |n'' \vec{k}\rangle \langle n'' \vec{k}| = 1$$

Gebrauch und erhalten

$$(6.4) \quad \vec{p}_\beta |n \vec{k}\rangle = \sum_{n''} |n'' \vec{k}\rangle \langle n'' \vec{k} | \vec{p}_\beta |n \vec{k}\rangle ,$$

wobei $\langle n'' \vec{k} | \vec{p}_\beta |n \vec{k}\rangle$ die Projektion des Zustandes $\vec{p}_\beta |n \vec{k}\rangle$ auf $|n'' \vec{k}\rangle$ bezeichnet (mit $\beta = 1, 2, 3$). Wir erwarten, daß

diese Relation bei MAPW-Funktionen nicht besonders gut erfüllt ist, da der Ansatzraum der Eigenfunktionen nicht invariant unter der Anwendung des Operators $\tilde{p}_\beta$ ist.

Multipliziert man beide Seiten von (6.4) mit $\langle n' \vec{k} | \tilde{p}_\alpha$ und summiert über α und β , so erhält man

$$(6.5) \quad \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \langle n' \vec{k} | \tilde{p}_\alpha \tilde{p}_\beta | n \vec{k} \rangle = \sum_{n''} \sum_{\alpha, \beta} \langle n' \vec{k} | \tilde{p}_\alpha | n'' \vec{k} \rangle \langle n'' \vec{k} | \tilde{p}_\beta | n \vec{k} \rangle.$$

Wir betrachten den Spezialfall $\alpha = \beta$ und $n = n'$ und bekommen

$$(6.6) \quad \sum_{\alpha=1}^3 \langle n \vec{k} | \tilde{p}_\alpha^2 | n \vec{k} \rangle = \sum_{n''} \sum_{\alpha=1}^3 |\langle n'' \vec{k} | \tilde{p}_\alpha | n \vec{k} \rangle|^2.$$

Wir multiplizieren beide Seiten von (6.6) mit $1/2m$ und führen folgende Abkürzungen ein

$$(6.7a) \quad (T_{\text{Kin}})_n := \sum_{\alpha=1}^3 \langle n \vec{k} | \frac{\tilde{p}_\alpha^2}{2m} | n \vec{k} \rangle$$

$$(6.7b) \quad (\tau_{\text{Kin}})_n := \sum_{n''} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{|\langle n'' \vec{k} | \tilde{p}_\alpha | n \vec{k} \rangle|^2}{2m}.$$

Dabei ist $(T_{\text{Kin}})_n$ nichts anderes als der Erwartungswert der kinetischen Energie im Blochzustand $|n \vec{k}\rangle$, der mit den MAPW-Eigenfunktionen direkt ermittelt werden kann.

Damit kann also die Genauigkeit der nichtdiagonalen Impuls-

matrizelemente, die auf der rechten Seite von (6.6) vorkommen, überprüft werden.

Der absolute Fehler von $(\tau_{\text{Kin}})_n$ ist

$$(6.8) \quad (\Delta_{\text{Kin}})_n = |(T_{\text{Kin}})_n - (\tau_{\text{Kin}})_n|.$$

Dieser Test ist in der Tabelle 6.6a für den $\vec{k}$ -Punkt $\frac{2\pi}{a} (\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ und die Parameter (3.6) dargestellt, in der die Bandnummer n (Spalte 1), der Energieeigenwert $\epsilon_{n\vec{k}}$ (Spalte 2), die exakte kinetische Energie T_{Kin}^* (Spalte 3), die zu überprüfende Größe τ_{Kin} (Spalte 4) und der absolute Fehler Δ_{Kin} (Spalte 5) angegeben sind.

Dabei fällt zunächst der sehr große Wert des Erwartungswertes der kinetischen Energie $(T_{\text{Kin}})_n$ für die ersten 10 Eigenwerte auf, der überhaupt nicht von $(\tau_{\text{Kin}})_n$ wiedergegeben wird. Dies führt zu absoluten Fehlern in der Größenordnung von einigen 10 Ry. Für $10 < n \leq 23$ nimmt $(T_{\text{Kin}})_n$ Werte in der Größenordnung von 6-8 Ry an, während $(\tau_{\text{Kin}})_n$ allmählich von 2 auf 6 Ry anwächst. Erst bei den höheren Bändern ($n > 23$) werden die beiden Größen $(T_{\text{Kin}})_n$ und $(\tau_{\text{Kin}})_n$ vergleichbar.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß die Nichtdiagonalelemente des Impulsoperators von unserem Formalismus viel schlechter als die Diagonalelemente dargestellt werden. Damit ist explizit gezeigt, daß die Vollständigkeitsrelation bei den

*) Von Bross zur Verfügung gestellt

Rumpf-Zuständen schlecht erfüllt ist. Eine genaue Analyse (siehe Tab. 6.6b) zeigt, daß das relativ gute Ergebnis bei den höheren Bändern damit verknüpft ist, daß die entsprechenden Eigenfunktionen im wesentlichen durch ebene Wellen beschrieben werden.

Aus Tab. 6.6b ist ersichtlich, daß die kinetische Energie T_{Kin} von solchen Zuständen hauptsächlich von dem Anteil $T_{\text{Kin}}^{\text{Free}}$, der von den ebenen Wellen herrührt, getragen wird. Daher werden wir die Konvergenz der kinetischen Energie eingehender untersuchen um festzustellen, ob die Mitnahme von sehr vielen ebenen Wellen die Ergebnisse merklich verbessern würde.

Tab. 6.6a: Test der Nichtdiagonalelemente mittels

der kinetischen Energie für $l_{\max}=2$ und $\vec{k}=\frac{2\pi}{a}(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$

n	$\epsilon_{n\vec{k}}$	T_{kin}	τ_{kin}	Δ_{kin}
1	-2.379	33.105	2.001	31.105
2	-5.440	29.384	3.248	26.137
3	-5.438	29.428	3.275	26.153
4	-5.435	29.443	3.283	26.161
5	-7.736	13.823	3.005	10.818
6	-6.699	15.223	3.295	11.928
7	-6.631	16.335	3.413	12.922
8	-5.597	18.942	3.889	15.052
9	-5.536	20.450	4.236	16.214
10	-3.302	10.801	2.300	8.501
11	.136	8.836	2.143	6.694
12	.570	8.566	2.325	6.241
13	.826	7.287	2.459	4.828
14	1.098	8.005	2.628	5.377
15	1.801	8.018	3.222	4.797
16	2.130	7.334	3.474	3.860
17	2.202	5.816	3.472	2.344
18	2.654	8.046	3.966	4.079
19	2.921	7.984	4.301	3.683
20	3.044	6.746	4.387	2.359
21	3.272	6.464	4.634	1.830
22	3.536	7.453	4.818	2.635
23	3.743	8.911	5.080	3.831
24	3.818	5.854	5.151	.703
25	4.197	7.147	5.473	1.674
26	4.392	7.307	5.725	1.582
27	4.470	6.973	5.872	1.101
28	4.686	7.852	5.910	1.942
29	4.875	8.127	6.315	1.813
30	5.096	8.296	6.148	2.148
31	5.242	7.192	6.519	.673
32	5.463	7.506	6.734	.772
33	5.667	8.081	6.977	1.105
34	5.863	8.675	6.983	1.692
35	6.330	8.503	7.431	1.072
36	6.364	8.431	7.588	.843
37	6.696	9.470	7.672	1.798
38	6.715	8.527	7.974	.554
39	6.810	9.852	7.657	2.195
40	7.265	10.159	8.155	2.004
41	7.602	9.986	8.776	1.210
42	7.798	9.669	8.827	.842
43	7.892	9.386	9.115	.271
44	8.045	10.349	8.836	1.512
45	8.081	10.426	9.043	1.383
46	8.364	10.442	9.395	1.047
47	8.492	10.479	9.569	.910
48	8.587	10.926	9.330	1.596
49	8.744	10.600	9.967	.633
50	8.771	10.538	9.726	.811

Tab. 6.6a: Fortsetzung

n	ϵ_{nk}	T_{Kin}	τ_{Kin}	t_{Kin}
51	9.161	11.232	9.805	1.427
52	9.479	11.476	10.282	1.194
53	9.66 ^P	11.79 ^P	10.260	1.538
54	9.94 ^P	11.567	11.119	.44 ^P
55	10.0 ^P 4	12.04 ^P	11.179	.869
56	10.195	11.884	11.020	.865
57	10.255	11.927	11.254	.673
58	10.273	12.046	11.098	.947
59	10.396	11.933	11.605	.328
60	10.665	12.267	11.839	.429
61	10.821	12.844	11.406	1.439
62	10.876	12.937	11.662	1.275
63	11.042	13.077	11.778	1.299
64	11.223	12.823	12.572	.250
65	11.384	13.010	12.375	.635
66	11.535	13.023	12.432	.591
67	11.641	13.119	12.513	.606
68	11.687	13.161	12.905	.255
69	11.939	13.717	11.734	1.983
70	12.105	13.698	13.14 ^a	.550
71	12.508	14.137	11.470	2.667
72	12.796	14.851	9.578	5.273
73	12.969	14.851	9.734	5.117
74	13.561	15.541	11.270	4.270
75	13.744	15.505	7.138	8.367
76	14.334	16.211	9.188	7.023
77	14.373	16.481	8.669	7.812
78	15.620	17.879	8.431	9.448

Tab. 6.6b

n	24	31	38	42	50
T_{Kin}	5.854	7.192	8.527	9.669	10.538
T_{Kin}^{Free}	4.890	6.330	7.904	9.199	9.800

Extrapolation des Matrixelements $\langle \tau_{\text{Kin}} \rangle_n$ für viele
ebene Wellen

Um den Grad der Konvergenz der kinetischen Energie abzuschätzen, wurden die Eigenfunktionen im MAPW-Formalismus für verschiedene obere Grenzen $|\vec{k} + \vec{k}_j|^2$ bestimmt (siehe (3.4)).

In der Abbildung 6.4 sind die Ergebnisse dieser Betrachtungen für einige Energiebänder aufgetragen. Dabei bezeichnet NPW die entsprechende Anzahl von ebenen Wellen. Diese Abbildung zeigt, daß selbst bei einer Obergrenze QMAXSQ, die zu etwa 94 ebene Wellen führt, noch nicht auf Konvergenz (die als waagrechtes Einmünden in Erscheinung treten würde) zu schließen ist.

Bei den konkav verlaufenden Kurven kann man versuchen, mit einem Ansatz der Form

$$(6.9) \quad \tilde{\tau}(N) = \alpha + \frac{\beta N}{1 + \gamma N}$$

eine Extrapolation auf $N \rightarrow \infty$ durchzuführen, wobei die Parameter α, β und γ mit der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt werden, bei der

$$(6.10) \quad \sigma = \sum_{i=1}^3 [\tau_{\text{Kin}}(N_i) - \tilde{\tau}(N_i)]^2$$

mit

$$(6.11) \quad N_1 = 46 \quad , \quad N_2 = 69 \quad \text{und} \quad N_3 = 94$$

minimal gemacht wird.

Aus den so erhaltenen Zahlen α, β und γ kann dann der asymptotische Wert von $\tilde{\tau}$ für sehr große Werte von N gemäß

$$(6.12) \quad \tilde{\tau}_{\infty} \approx \alpha + \frac{\beta}{\gamma}$$

gewonnen werden.

In der Tabelle 6.7 ist das Ergebnis dieser Überlegungen für einige Bänder dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß die durch Extrapolation gewonnenen asymptotischen Werte für einige Bänder (z.B. Band 10, 14 und 21)

relativ gut mit den exakten Werten übereinstimmen. Für andere Bänder ist dies jedoch nicht der Fall.

Offenbar ist es nicht möglich durch Erhöhung der Anzahl der ebenen Wellen Konvergenz zu erzielen.

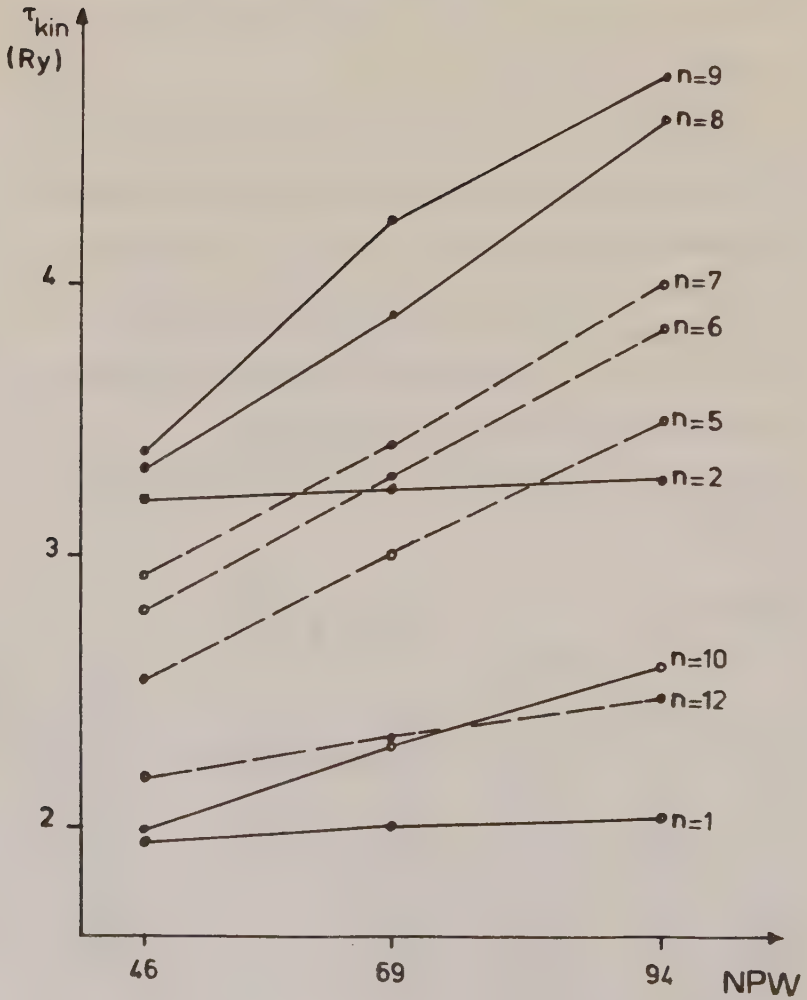
Tab. 6.7 Extrapolation der kinetischen Energie

$$\text{für } l_{\max} = 2 \quad \text{und} \quad \tilde{k} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$$

n	α	β	γ	$\tilde{\tau}_{\infty}$	T_{Kin}
5	1.62	0.02	0.0004	51.62	13.82
10	1.27	0.017	0.0024	8.40	10.80
11	1.62	0.0078	0.0004	21.16	8.84
14	2.13	0.0078	0.0011	9.10	8.00
19	3.93	0.0071	0.0045	5.50	7.98
21	3.83	0.036	0.030	5.02	6.46
23	4.30	0.021	0.012	6.10	8.91

Fig. 6.4: Die Konvergenz der kinetischen Energie mit wachsender Anzahl ebener Wellen für

$$l_{\max} = 2 \quad \text{und} \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$$



6.2.2 Test mittels der Summenregel

Schließlich bietet sich als Test für die Nichtdiagonalelemente $\langle n|\vec{k}|\vec{k}'\rangle$ die sogenannte f-Summenregel an (zu ihrer Herleitung siehe Anhang 3), die bei der Diskussion der DEF im langwelligen Fall eine wichtige Rolle spielt. Wir gehen von (A.3.8) aus, betrachten den Spezialfall $\alpha = \beta = x$ und bekommen die folgende Identität

$$(6.13) \quad \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_x^2} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n''} \frac{|\langle n\vec{k}|\vec{p}_x|n''\vec{k}\rangle|^2}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n''\vec{k}}}.$$

Hierin bringen wir den Term $1/m$ auf die linke Seite, multiplizieren dann beide Seiten mit $m^2/2$ und führen die folgenden Abkürzungen ein

$$(6.14a) \quad DD_{xx} = \frac{m^2}{2} \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_x^2} - \frac{1}{m} \right]$$

$$(6.14b) \quad S_{xx} = \sum_{n'' \neq n}^{n''_{\max}} \frac{|\langle n\vec{k}|\vec{p}_x|n''\vec{k}\rangle|^2}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n''\vec{k}}}.$$

Die zweite Ableitung der Energie kann aus dem Differenzen-

quotienten
$$\frac{\nabla_{k_x} \epsilon_n(\vec{k} + \Delta\vec{k}) - \nabla_{k_x} \epsilon_n(\vec{k} - \Delta\vec{k})}{2(\Delta\vec{k})} \quad \text{numerisch bestimmt}$$

werden. Damit läßt sich die Genauigkeit der Summe S_{xx} überprüfen: wir setzen

$$(6.15) \quad \Delta_{xx} = |S_{xx} - DD_{xx}|.$$

Die Testrechnungen wurden zunächst mit den Parametern (3.6) für den $\vec{k}$ -Punkt $\frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$ durchgeführt.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 6.8 zu sehen, in der die Bandnummer n (Spalte 1), der Energieeigenwert $\epsilon_{n\vec{k}}$ (Spalte 2), der Wert von DD_{xx} (Spalte 3), der Wert von S_{xx} (Spalte 4) und der absolute Fehler Δ_{xx} (Spalte 6) angegeben sind. Zum Vergleich haben wir auch die von Mekki (1986) berechnete Summe S'_{xx} (Spalte 5) und den entsprechenden absoluten Fehler Δ'_{xx} (Spalte 7) aufgeführt, wobei die Nichtdiagonalelemente des Impulsoperators aus der Beziehung

$$(6.16) \quad \langle n' \vec{k} | \hat{p} | n \vec{k} \rangle = \frac{m}{\hbar} (\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n' \vec{k}}) \langle u_{n' \vec{k}}(\vec{r}) | \vec{\nabla}_{\vec{k}} | u_{n \vec{k}}(\vec{r}) \rangle$$

berechnet worden sind. Der periodische Anteil der Blochfunktion

$$(6.17) \quad u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}}$$

wird dabei durch den MAPW-Ansatz (3.1) approximiert (zu Einzelheiten siehe Mekki 1986).

Auch bei diesem Test finden wir, daß die Nichtdiagonalelemente des Impulsoperators schlechter bestimmt werden als diejenigen auf der Diagonale. Wir müssen daraus folgern, daß die MAPW-Wellenfunktionen die Vollständigkeitsrelation, von der wir Gebrauch gemacht haben, offenbar nur schlecht erfüllen.

Tab. 6.8 ermöglicht einen Vergleich zwischen den mit ver-

schiedenen Methoden berechneten Ausdrücken S_{xx} und S'_{xx} . Ganz allgemein stellt man fest, daß S'_{xx} genauer als S_{xx} ist. Bei den ersten 10 Bändern unterscheiden sich sowohl S_{xx} als auch S'_{xx} vom exakten Wert DD_{xx} beträchtlich. Bei den höheren Bändern wird der Fehler kleiner. Unter der Annahme, daß die Nichtdiagonalelemente $\langle n\vec{k} | \vec{p} | n'\vec{k} \rangle$ für die Rumpfungszustände falsch sind, wäre das ohne weiteres verständlich. Der in der Summe (6.13) auftretende Energienenner würde diesen Fehler zusätzlich verstärken, wenn die Energie $\epsilon_{n\vec{k}}$ auch in der Nähe der Rumpfungenergie liegen würde und ihn verringern, wenn $\epsilon_{n\vec{k}}$ zu den hochliegenden Energien gehören würde.

Tab. 6.9 gibt einen Überblick über die entsprechenden Ergebnisse für den Parametersatz (6.2). Die durch die beiden verschiedenen Parametersätze (3.6) und (6.2) gelieferten Werte von S_{xx} werden am besten dort verglichen, wo die entsprechenden Energien $\epsilon_{n\vec{k}}$ gleich sind (Band 1 bis 10). Vor allem bei den Rumpfbändern brachte die Hinzunahme weiterer Radialfunktionen einen nennenswerten Fortschritt. Daraus ist ersichtlich, daß die Werte DD_{xx} besser mit dem Parametersatz (6.2) als mit (3.6) wiedergegeben werden. Aber auch im höheren Energiebereich (Band 5 bis 10) sind die Ergebnisse deutlich besser geworden.

Da die Mitnahme zusätzlicher Radialfunktionen bessere Resultate zur Folge hat, ist es zweckmäßig, die Rechnungen der DEF mit dem Parametersatz (6.2) durchzuführen.

Tab. 6.8: Test der Nichtdiagonalelemente mittels der
Summenregel für $\vec{k} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$ und $l_{\max} = 2$

n	$\epsilon_{n\vec{k}}$	DD _{xx}	S _{xx}	S' _{xx}	Δ_{xx}	Δ'_{xx}
1	-8.379	-.251	-.157	-.162	.094	.088
2	-5.440	-.246	-.128	-.135	.118	.111
3	-5.436	-.249	-.140	-.146	.109	.103
4	-5.435	-.249	-.148	-.151	.100	.098
5	-.736	-.389	-.265	-.315	.124	.074
6	-.699	-.166	-.027	-.073	.138	.092
7	-.631	-.241	-.100	-.152	.142	.090
8	-.597	-.249	-.093	-.145	.156	.104
9	-.536	-.306	-.122	-.187	.184	.119
10	-.302	.011	.108	.073	.097	.062
11	.136	-.011	.050	.036	.061	.046
12	.570	-.012	.061	.033	.073	.045
13	.826	.051	.080	.080	.029	.029
14	1.098	-.106	-.046	-.071	.059	.035
15	1.801	-.115	-.062	-.086	.053	.029
16	2.130	-.151	-.109	-.126	.042	.024
17	2.202	-.450	-.413	-.441	.037	.010
18	2.653	.067	.112	.065	.045	.001
19	2.921	-.306	-.249	-.302	.056	.004
20	3.044	-.630	-.565	-.632	.065	.002
21	3.272	.035	.058	.035	.023	.000
22	3.535	.440	.421	.435	.018	.004
23	3.741	-.031	.023	-.043	.054	.011
24	3.817	-1.232	-1.189	-1.223	.043	.009
25	4.196	.874	.923	.867	.049	.006
26	4.391	-2.147	-2.114	-2.155	.033	.008
27	4.469	-.092	-.153	-.094	.062	.002
28	4.685	-.280	-.230	-.311	.050	.031
29	4.873	-.155	.054	-.127	.210	.028
30	5.094	.198	.496	.213	.298	.015
31	5.242	.816	.642	.812	.174	.004
32	5.463	.260	.276	.259	.015	.001
33	5.664	-.056	-.019	-.063	.037	.007
34	5.862	-.199	.186	-.194	.385	.005
35	6.329	-1.431	-.993	-1.426	.437	.005
36	6.363	.045	-.022	.008	.066	.037
37	6.694	-12.763	-9.089	-12.848	3.674	.085
38	6.714	-.276	-.396	-.299	.120	.023
39	6.807	13.981	9.536	13.930	4.445	.052
40	7.262	.227	.137	.164	.090	.063
41	7.599	-1.516	-.986	-1.548	.530	.032
42	7.797	-.658	-.794	-.642	.136	.017
43	7.892	-.356	-.204	-.355	.152	.001
44	8.043	-.671	-.850	-.752	.179	.081
45	8.079	.136	.190	.048	.054	.088
46	8.363	.773	.385	.682	.388	.092
47	8.492	-.098	-.582	-.208	.485	.110
48	8.583	-1.226	-.812	-1.130	.414	.096
49	8.744	1.486	1.004	1.403	.482	.083
50	8.769	1.370	1.482	1.382	.112	.012

Tab. 6.8: Fortsetzung

n	ϵ_{nk}	DD _{xx}	S _{xx}	S' _{xx}	Δ_{xx}	Δ'_{xx}
51	9.157	-1.191	-.454	-1.120	.737	.071
52	9.474	-2.099	-1.740	-2.093	.358	.006
53	9.663	-2.269	-2.772	-2.341	.503	.073
54	9.946	-4.744	-3.980	-4.743	.764	.000
55	10.082	-11.887	-12.984	-11.955	1.097	.067
56	10.194	4.806	3.918	4.768	.888	.037
57	10.253	1.157	1.867	1.169	.710	.012
58	10.272	5.868	7.637	5.853	1.768	.016
59	10.396	3.868	3.938	3.887	.070	.019
60	10.663	-.757	-.293	-.785	.464	.028
61	10.820	2.988	2.023	2.975	.965	.013
62	10.874	-2.236	-1.874	-2.164	.363	.072
63	11.042	1.924	.561	1.714	1.363	.210
64	11.223	1.318	.885	1.292	.433	.026
65	11.383	-5.344	-5.067	-5.325	.278	.019
66	11.534	-4.521	-5.258	-4.662	.737	.141
67	11.640	5.474	5.075	5.519	.399	.046
68	11.687	7.561	6.307	7.516	1.254	.045
69	11.933	-20.180	-15.734	-19.914	4.446	.266
70	12.104	19.510	15.664	19.522	3.846	.012
71	12.504	.312	1.814	.785	1.502	.473
72	12.782	-1.175	.349	-.223	1.524	.952
73	12.964	1.831	1.743	2.115	.089	.283
74	13.557	-.930	-.168	-.320	.762	.609
75	13.737	-3.519	-.792	-1.228	2.727	2.292
76	14.330	1.644	2.283	3.075	.639	1.431
77	14.367	1.702	1.345	1.931	.358	.229
78	15.617	-.199	.545	.771	.744	.970

Tab. 6.9: Test der Nichtdiagonalelemente mittels
der Summenregel für $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ und $l_{\max} = 3$

n	$\epsilon_{n\vec{k}}$	DD _{xx}	S _{xx}	Λ_{xx}
1	-8.379	-.251	-.176	.075
2	-5.440	-.246	-.162	.084
3	-5.436	-.250	-.175	.075
4	-5.435	-.249	-.184	.065
5	-.737	-.390	-.328	.062
6	-.700	-.166	-.099	.067
7	-.631	-.241	-.165	.076
8	-.597	-.249	-.178	.071
9	-.536	-.306	-.213	.093
10	-.302	.011	.062	.050
11	.135	-.011	.019	.030
12	.569	-.014	.021	.035
13	.624	.052	.069	.017
14	1.097	-.107	-.080	.027
15	1.795	-.114	-.090	.024
16	2.119	-.159	-.136	.023
17	2.189	-.433	-.413	.020
18	2.625	.080	.112	.032
19	2.883	-.360	-.338	.022
20	3.005	-.687	-.669	.019
21	3.218	.131	.147	.015
22	3.456	.442	.462	.020
23	3.631	-.027	.015	.043
24	3.752	-2.045	-2.013	.031
25	4.093	1.556	1.560	.004
26	4.239	-2.095	-2.039	.057
27	4.323	-.163	-.139	.024
28	4.533	.159	.191	.032
29	4.680	-.059	-.042	.017
30	4.874	.473	.492	.019
31	5.103	.287	.298	.011
32	5.337	-7.385	-7.212	.173
33	5.423	-.091	-.061	.029
34	5.463	7.441	7.309	.133
35	6.031	-2.744	-2.674	.070
36	6.082	2.802	2.839	.037
37	6.169	.205	.217	.012
38	6.193	.636	.666	.030
39	6.517	-.344	-.298	.046
40	6.608	-.047	.004	.050
41	7.019	-.295	-.227	.068
42	7.204	-2.216	-1.998	.219
43	7.491	-3.487	-3.391	.097
44	7.594	-.706	-.663	.043
45	7.609	-.897	-.838	.060
46	7.757	-.528	-.511	.017
47	7.981	1.876	1.919	.043
48	8.122	3.227	3.084	.143
49	8.168	.408	.482	.074
50	8.604	-1.083	-1.098	.015

Tab. 6.9: Fortsetzung

n	ϵ_{nk}	DD_{xx}	S_{xx}	L_{xx}
51	8.640	-.487	-.441	.046
52	8.712	.917	1.021	.103
53	8.868	.147	.137	.011
54	9.191	-.669	-.572	.097
55	9.299	-.557	-.385	.172
56	9.562	-13.731	-13.436	.295
57	9.709	14.171	13.782	.389
58	9.822	-24.834	-22.461	2.378
59	9.854	17.534	15.740	1.793
60	10.028	-1.248	-1.190	.057
61	10.146	1.396	1.289	.106
62	10.410	1.116	.588	.528
63	10.475	-1.044	-1.061	.017
64	10.588	2.926	3.099	.173
65	10.766	-.182	.099	.281
66	10.616	-1.188	-1.086	.102
67	10.958	-.755	-.832	.077
68	11.100	2.096	2.134	.038
69	11.376	1.365	1.356	.010
70	11.387	-9.913	-9.519	.394
71	11.524	8.913	8.483	.430
72	11.609	.251	.127	.124
73	11.772	.920	1.357	.437
74	11.936	-.904	-.896	.008
75	12.043	-5.339	-5.176	.162
76	12.174	6.337	6.343	.006
77	12.291	-1.104	-.879	.225
78	12.564	2.910	2.629	.282
79	12.947	-7.998	-2.871	5.127
80	13.058	-1.130	.635	1.764
81	13.265	7.183	3.523	3.660
82	13.917	.437	.703	.266
83	13.941	-.355	.244	.600
84	14.440	-3.052	-.709	2.343
85	14.755	1.798	.925	.873
86	15.401	2.111	1.014	1.097
87	15.663	-.300	.151	.451
88	15.696	-.466	-.280	.186
89	16.310	-.826	-.282	.544
90	16.526	.160	.853	.694
91	17.262	.018	.115	.097
92	17.315	-1.069	.211	1.279
93	17.907	-.914	.054	.968
94	18.672	1.389	1.064	.325
95	25.356	-.517	.088	.605
96	25.557	-.358	.063	.421
97	26.831	-2.010	.151	2.160
98	27.216	-1.872	.001	1.873
99	27.591	-3.729	.079	3.808
100	30.149	-1.155	-.091	1.064
101	30.699	.510	.209	.301
102	32.500	-.117	.433	.549
103	34.243	1.310	.586	.724

Konvergenz der f-Summenregel

Wie im Falle der kinetischen Energie soll auch hier der Grad der Konvergenz der Summenregel abgeschätzt werden. Die Eigenfunktionen wurden im MAPW-Formalismus mit den Parametern (3.6) für den $\vec{k}$ -Punkt $\frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$ - und zwar mit der gleichen oberen Grenze $|\vec{k} + \vec{k}_j|^2$ (siehe (3.4)) - gewonnen. Die Summe

$$S_{xx}(n, \text{NSMAX}) = \sum_{\substack{n''=1 \\ n'' \neq n}}^{\text{NSMAX}} \text{TEIL}(n, n''),$$

wobei

$$\text{TEIL}(n, n'') = \frac{|\langle n\vec{k} | \hat{p}_x | n''\vec{k} \rangle|^2}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n''\vec{k}}},$$

wurde dann bei gegebenem n für verschiedene Obergrenzen NSMAX (NSMAX = 1,78) ausgewertet.

In den Abbildungen 6.5a und 6.5b sind die Ergebnisse dieser Überlegungen für einige Energiebänder aufgetragen. Die rechts außerhalb des Rahmens strichliert aufgetragenen waagrechten Linien entsprechen den exakten Werten. Die Verbindungslinien steigen zunächst bis $n'' = n - 1$. Der Beitrag $n'' = n$, der wegen des Energienenners auszuscheiden ist, wird durch die auftretenden Lücken gekennzeichnet. Ab $n'' = n + 1$ fallen die Verbindungslinien dann ab und münden schließlich in einen überwiegend flachen Verlauf ein. Betrachten wir z.B. das Band $n = 3$. In Tabelle 6.10 sind die einzelnen Beiträge TEIL(n, n'') und die

Summe $S_{xx}(n, NSMAX)$ für $n'' = 1,14$ dargestellt. Daraus kann man

Tab. 6.10 :

n''	TEIL	S_{xx}
1	0.0449	0.0449
2	0.597×10^{-3}	0.0455
3	0.	0.0455
4	0.	0.0455
5	-0.124×10^{-2}	0.0442
6	-0.0578	-0.0135
7	-0.104	-0.117

n''	TEIL	S_{xx}
8	0.	-0.117
9	0.	-0.117
10	-0.524×10^{-4}	-0.117
11	-0.135×10^{-4}	-0.117
12	-0.0124	-0.129
13	0.	-0.129
14	-0.158×10^{-2}	-0.131

entnehmen, daß der Hauptbeitrag zum abfallenden Verlauf der Kurve von Band $n'' = 7$ herrührt. Die darauf folgenden Bänder und zwar bis $n'' = 11$ geben keinen Beitrag. Ab $n'' = 12$ deutet sich schließlich Konvergenz an. Die Summe S_{xx} strebt jedoch nicht gegen den exakten Wert -0.249 , sondern gegen den Wert -0.140 (siehe Abb. 6.5a). Dies führt zu einem absoluten Fehler in der Größenordnung von 0.109.

Fig. 6.5a: Konvergenz der f-Summenregel

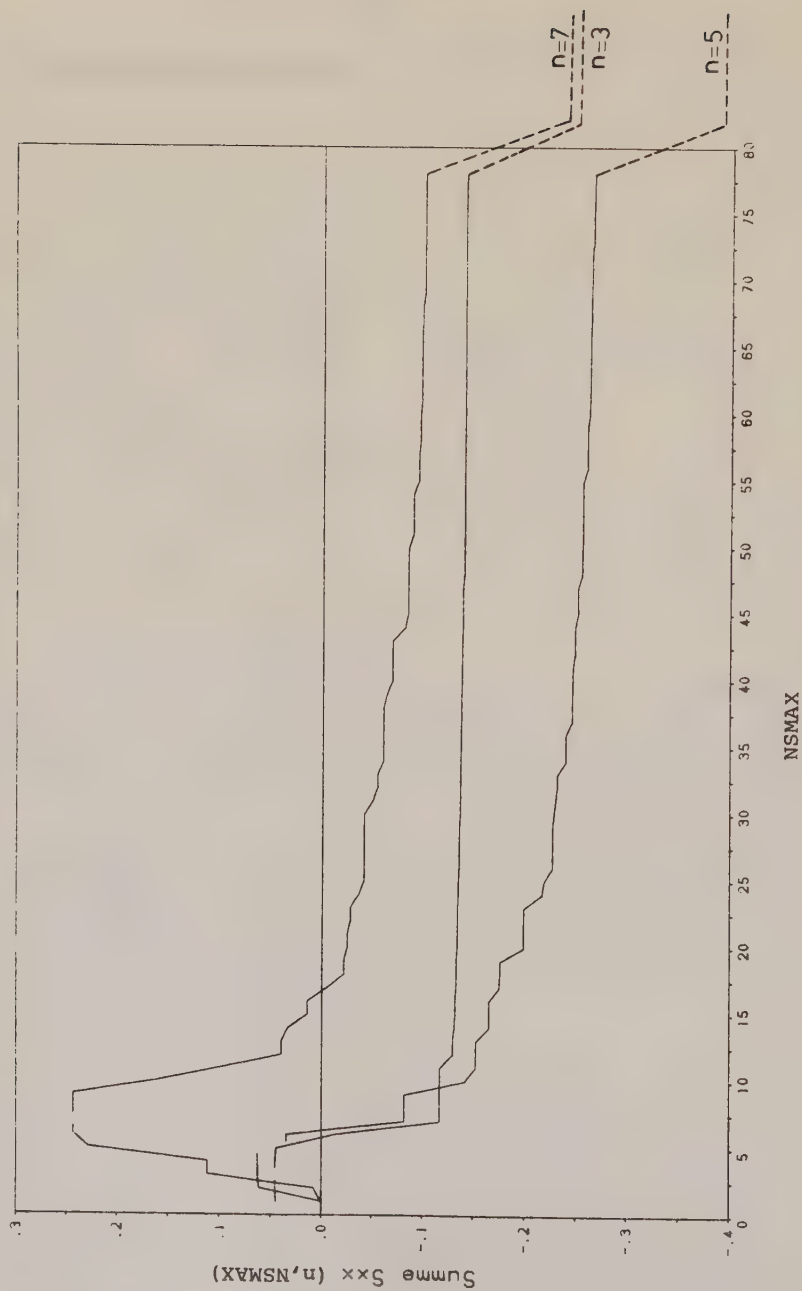
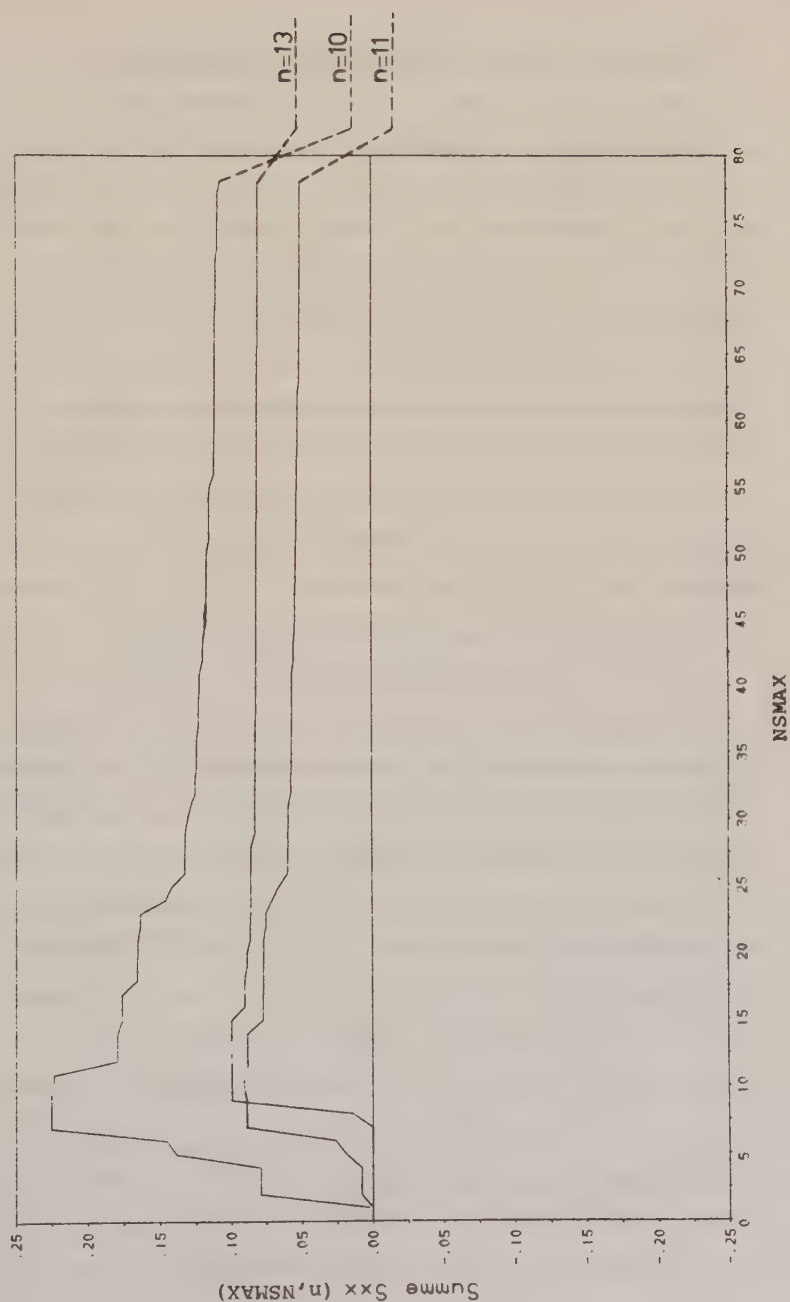


Fig. 6.5b: Konvergenz der f-Summenregel



6.3 Dielektrizitäts- und Energieverlustfunktion

i) Die dielektrische Funktion

Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\epsilon(O,O,\omega)$ sind in Abb. 6.6 bzw. Abb. 6.7 aufgetragen. Während der Imaginär-Teil $\epsilon_2(O,O,\omega)$ nur Interband-Beiträge enthält, umfaßt der Realteil $\epsilon_1(O,O,\omega)$ sowohl Interband- als auch Intraband-Beiträge. Hierfür wurden die entsprechenden Rechnungen im Energiebereich $\hbar\omega \leq 2.5$ Ry durchgeführt. Die optischen Eigenschaften von Kupfer sind von vielen Autoren, etwa Beaglehole (1965), Johnson et al (1972), Hagemann et al (1975) und Beaglehole et al (1979) gemessen worden (siehe Weaver et al 1981). Im allgemeinen sind sie in guter Übereinstimmung miteinander.

Unsere theoretischen Kurven ϵ_1 und ϵ_2 wurden mit den entsprechenden experimentellen von Hagemann et al (1975) verglichen. Daraus kann man entnehmen, daß die wesentlichen Züge unserer Kurven mit denen der experimentellen gut übereinstimmen. Aus unserer Kurve ϵ_2 ist ersichtlich, daß die Interband-Absorptionskante bei $\hbar\omega \sim 0.14$ Ry liegt. Die erste bedeutende scharfe Spitze unserer Kurve ϵ_2 liegt bei 0.2 Ry und entspricht dem bei 0.18 Ry liegenden experimentellen Maximum. Die theoretische Kurve ϵ_2 weist dann zwei kleine Maxima bei 0.26 Ry und 0.3 Ry auf, die bei der experimentellen gar nicht vorkommen. Diesen kleinen Spitzen sollte wegen der numerischen Ungenauigkeiten kein großes Gewicht beigelegt werden. Die nächste scharfe Spitze

bei $\hbar\omega \sim 0.35$ Ry entspricht der ebenfalls bei 0.35 Ry zentrierten experimentellen Spitze. Diese Spitze und die Spitze bei $\hbar\omega \sim 0.2$ Ry können als Effekt von Interband-übergängen bei den d-Bändern interpretiert werden.

ii) Die kombinierte Zustandsdichte

Eine vollständige Berechnung von ϵ_2 ist im allgemeinen schwierig. Sie kann aber dadurch vereinfacht werden, daß die Impulsmatrixelemente als konstant (bezüglich $\vec{k}$) angenommen werden, so daß der Beitrag zu ϵ_2 proportional ist zum Ausdruck

$$(6.18) \quad J(\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_{n,n'} \int_{BZ} d^3k \theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \delta(\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \hbar\omega) ,$$

der als die sog. kombinierte Zustandsdichte bezeichnet wird. In Abb. 6.8 ist $J(\omega)$ zusammen mit ϵ_2 aufgetragen. Wie man bei diesem Vergleich feststellen kann, ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Kurven schlecht. Im Falle von Kupfer ist somit die oft gebrauchte Näherung, die Matrixelemente überall in der 1. BZ als konstant zu betrachten, nicht gerechtfertigt.

iii) Die Energieverlustfunktion

Die Energieverlustfunktion eines Metalls im langwelligen Grenzfall ist durch Gl. (2.86) (siehe Abschnitt 2.2.3) gegeben.

Die Maxima der Energieverlustfunktion stehen in einem engen Zusammenhang mit den kollektiven Anregungszuständen der Leitungselektronen eines Metalls. Die Frequenz dieser Plasmaschwingungen ist durch

$$(6.19) \quad \epsilon_1(0, \omega_{pl}) = 0$$

definiert. Damit der Nulldurchgang von $\epsilon_1(0, \omega)$ als Maximum in der Energieverlustfunktion kenntlich wird, muß $\epsilon_2(0, \omega)$ in diesem Frequenzbereich klein sein.

Das theoretische Energieverlustspektrum von Kupfer ist zusammen mit der entsprechenden experimentellen Kurve (Hagemann et al 1975) in Abb. 6.9 dargestellt. Betrachten wir die theoretischen Kurven ϵ_1 und ϵ_2 (Abb. 6.6 und 6.7), so sehen wir, daß ϵ_1 die ω -Achse bei etwa 0.69 Ry schneidet und daß ϵ_2 bei dieser Energie groß ist. Im Energieintervall 1.15 Ry - 1.6 Ry nimmt ϵ_1 zunächst ab, wächst aber dann wieder. Im gleichen Energieintervall deutet sich bei ϵ_2 ein kontinuierlicher Abfall an. Dieser Verlauf von ϵ_1 und ϵ_2 ist für das bei der Energieverlustfunktion auftretende breite Maximum verantwortlich, dessen Zentrum bei 1.43 Ry lokalisiert ist. Die ausgeprägte Struktur der Energieverlustfunktion in der Nähe des Maximums hat also nichts mit der Relation (6.19) zu tun. Mit Plasmonen als kollektive Anregungszustände ist somit in Kupfer nicht zu rechnen. Das ebenfalls breite Maximum der experimentellen Kurve liegt bei 1.42 Ry.

Fig. 6.6: Theoretischer (—) und experimenteller (---) Realteil der DEF $\epsilon_1(0,0,\omega)$ von Cu

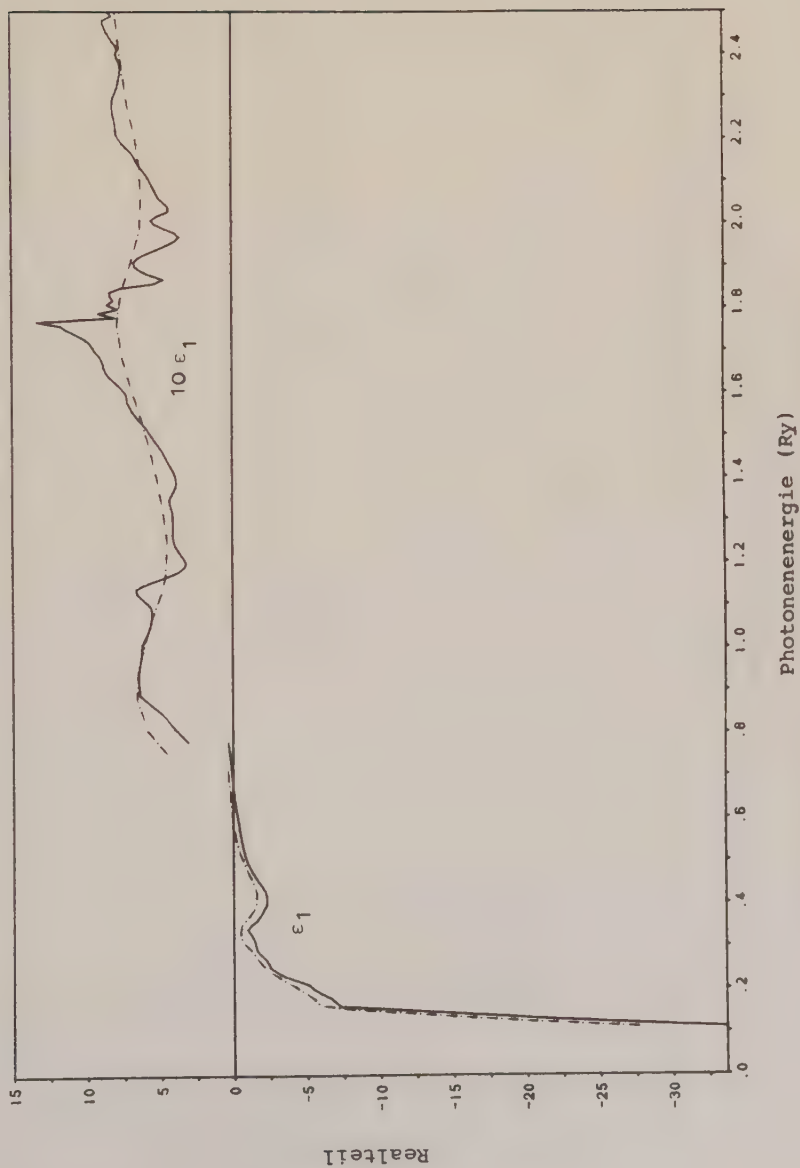


Fig. 6.7: Theoretischer (—) und experimenteller
(- - - - -) Imaginärteil der DEF $\epsilon_2(O,O,\omega)$ von Cu

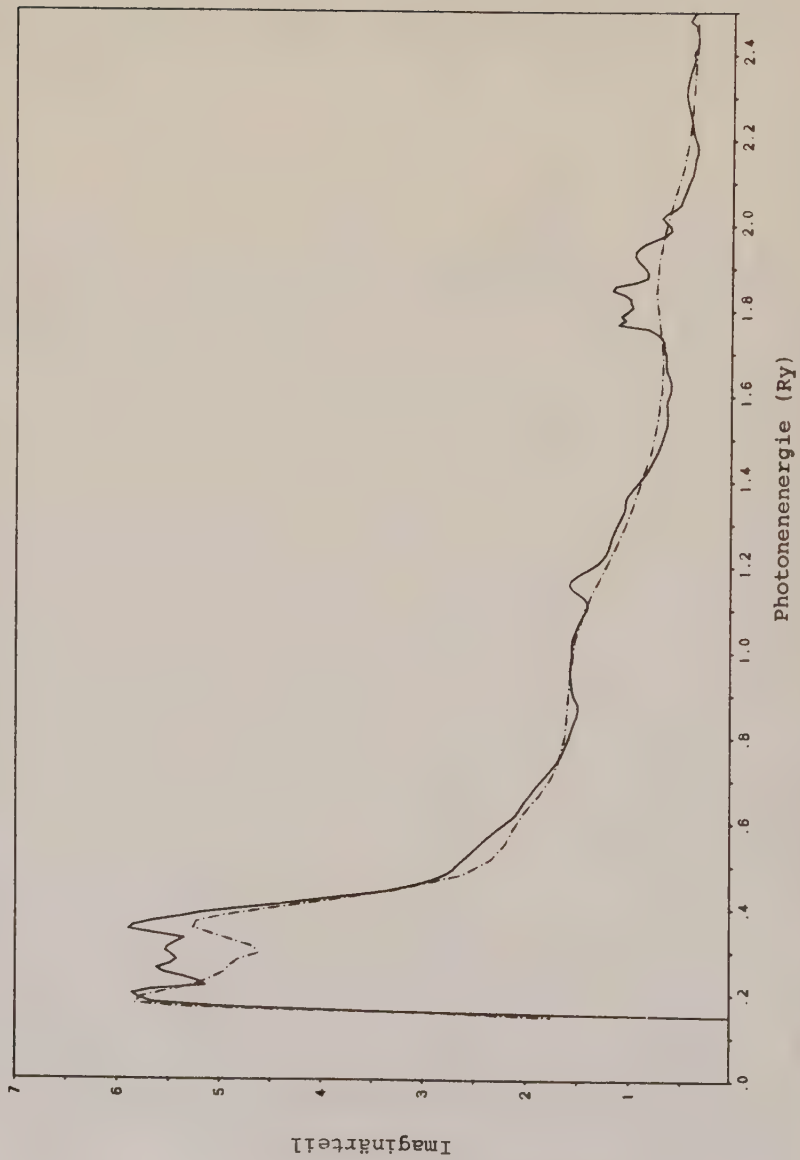


Fig. 6.8: Kombinierte Zustandsdichte (—) und
Imaginärteil (---) der DEF von Cu

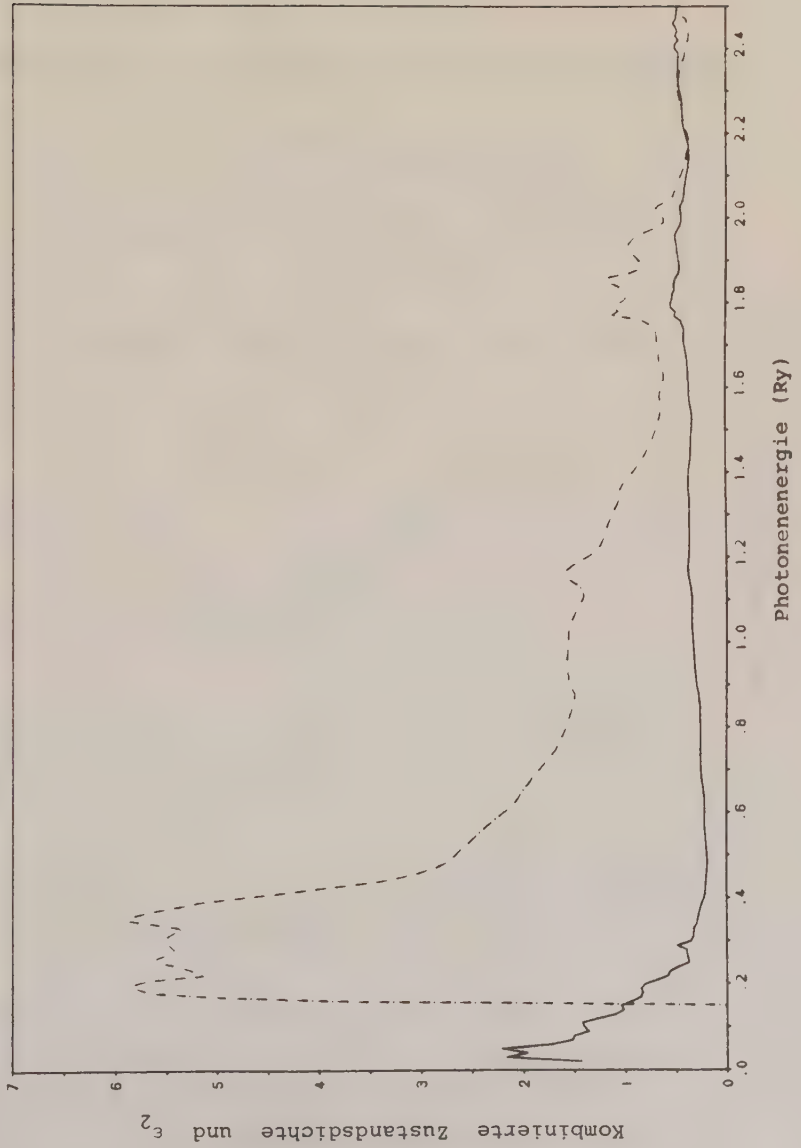
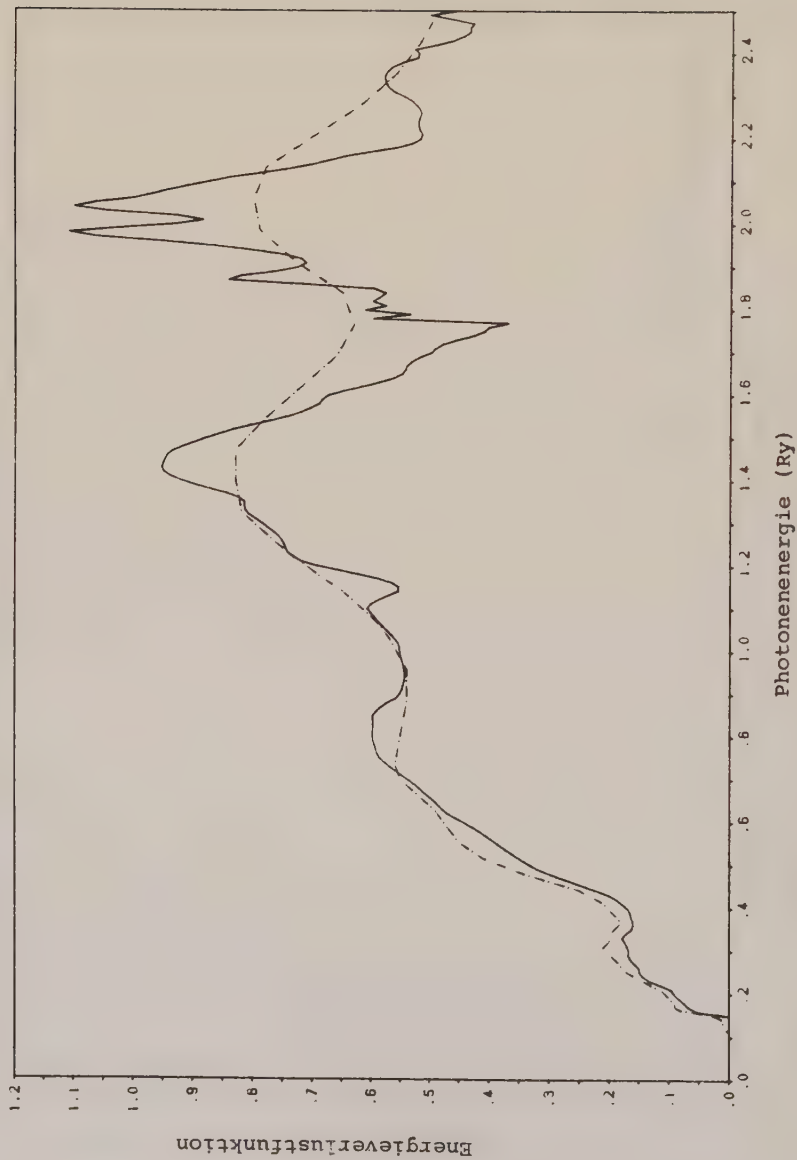


Fig. 6.9: Theoretische (—) und experimentelle (---) Energieverlustfunktion von Cu



Anhang 1: Auswertung der in Abschnitt 5.1 auftretenden Integrale

1. Auswertung des Integrals über sphärische Besselfunktionen

Das auszuwertende Integral hat die folgende Form

$$(A.1.1) \quad OT(l,p,q) = \frac{4\pi}{V_c} \frac{[(2l+1)!!]^2}{p^1 q^1} \int_0^{r_0} j_1(pr) j_1(qr) r^2 dr .$$

Dabei wird die sphärische Besselfunktion $j_1(x)$ durch

$$(A.1.2) \quad j_1(x) = \frac{x^1}{(2l+1)!!} S_1(x)$$

approximiert, wobei

$$(A.1.3) \quad S_1(x) = \sum_{k=1}^{k_{\max}} a_{k,1} x^{2(k-1)} .$$

Dieses Integral wird mittels der Prozedur "ONT" ausgewertet (zu Einzelheiten siehe Seoud 1983).

2. Auswertung des Integrals über das Produkt von sphärischen Bessel- und Radialfunktionen

Mit Hilfe der Prozedur "RADRJ" wird das Integral

$$(A.1.4) \quad RDRJ(n,l) = \frac{4\pi}{V_c} \frac{(2l+1)!!}{p^1} \int_0^{r_0} j_1(pr) R_{n1}(r) r^2 dr$$

ausgewertet.

Man macht von (A.1.2) und (A.1.3) Gebrauch und bekommt

$$(A.1.5) \quad RDRJ(n,1) = r_o^{2l+3} \sum_{k=1}^{\max} a_{k,1} (pr_o)^{2(k-1)} RRMOM(k) \quad ,$$

wobei

$$(A.1.6) \quad RRMOM(k) = \frac{4\pi}{V_c} \frac{1}{r_o^{l+1}} \int_0^{r_o} \left(\frac{r}{r_o}\right)^{2k+1} R_{nl}(r) dr \quad .$$

Zur Berechnung der Momente der Radialfunktion $RRMOM(k)$ gehen wir, da $R_{nl}(r)$ nur punktweise gegeben ist, folgendermaßen vor:

Im Intervall $[r_i, r_{i+1}]$ ($i = 1, N-1$; N ist die Anzahl der Stützpunkte) wird die Radialfunktion R_{nl} durch ein Spline-Polynom dritten Grades dargestellt

$$(A.1.7) \quad R_{nl}(r) = r^{l-1} F_{nl}(r) \quad ,$$

wobei die Zahlenwerte der Funktion F_{nl} von der Prozedur zur Lösung von (3.5) geliefert werden. Damit schreibt sich das Integral (A.1.6)

$$(A.1.8) \quad RRMOM(k) = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{4\pi}{V_c} \frac{1}{r_o^{2(k+1)+1}} \int_{r_i}^{r_{i+1}} r^{2(k+1)-1} F_i(r) dr \quad .$$

Da die Spline-Polynome F_i an den Rändern r_i bis zur zweiten Ableitung stetig sind, können wir dreimal partiell integrieren. Hierbei heben sich die ausintegrierten Anteile,

die die Funktion, ihre erste und zweite Ableitung enthalten, weg. Es wird dann

$$\begin{aligned}
 (A.1.9) \quad RRMOM(k) &= \frac{4\pi}{V_C} \frac{1}{r_O} \frac{1}{(2k+2l+1)} \left\{ F_{N-1}(r_O) - \frac{r_O}{(2k+2l+1)} \frac{dF_{N-1}(r_O)}{dr} \right. \\
 &+ \frac{r_O^2}{(2k+2l+1)(2k+2l+2)} \frac{d^2 F_{N-1}(r_O)}{dr^2} \\
 &- \frac{r_O^3}{(2k+2l+1)(2k+2l+2)(2k+2l+3)} \frac{d^3 F_{N-1}(r_O)}{dr^3} \\
 &+ \sum_{i=2}^{N-1} \frac{(r_i/r_O)^{2k+2l+3}}{(2k+2l+1)(2k+2l+2)(2k+2l+3)} * \\
 &\left. r_O^3 \left[\frac{d^3}{dr^3} F_i(r_i) - \frac{d^3}{dr^3} F_{i-1}(r_i) \right] \right\} .
 \end{aligned}$$

3. Auswertung von Integralen über das Produkt von Radial- funktionen

Die auftretenden Integrale haben die Form

$$(A.1.10) \quad RDRR(l, n, n') = \frac{4\pi}{V_C} \int_0^{r_O} R_{nl} R_{n', l+1} r dr$$

$$(A.1.11) \quad RDRDR(l, n, n') = \frac{4\pi}{V_C} \int_0^{r_O} R_{nl} \frac{dR_{n', l+1}}{dr} r^2 dr .$$

Wie in Abschnitt 2 dieses Anhangs werden die beiden Integrale mittels einer Spline-Interpolation berechnet.

Nach (A.1.7) erhalten wir

$$(A.1.12) \quad \int_0^{r_0} R_{nl} R_{n',l+1} r \, dr = \int_0^{r_0} r^{2l} F_{nl} F_{n',l+1} \, dr .$$

Nun setzen wir

$$(A.1.13) \quad G(r) := F_{nl}(r) F_{n',l+1}(r)$$

und bekommen dann

$$(A.1.14) \quad \int_0^{r_0} R_{nl} R_{n',l+1} r \, dr = \int_0^{r_0} r^{2l} G(r) \, dr .$$

Das Programm zur Berechnung der Radialfunktionen liefert unmittelbar die Zahlenwerte

$$(A.1.15) \quad FDT_{nl}(r) := r \frac{dF_{nl}(r)}{dr}$$

an verschiedenen Stützpunkten. Damit wird

$$\begin{aligned} (A.1.16) \quad \frac{d}{dr} R_{n,l} &= \frac{d}{dr} (r^{l-1} F_{nl}) \\ &= [(l-1) F_{nl}(r) + FDT_{nl}(r)] r^{l-2} \end{aligned}$$

und

$$(A.1.17) \quad \int_0^r {}^O R_{nl} \frac{d}{dr} R_{n',1+1} r^2 dr = \int_0^r {}^O r^{2l} F_{nl} [l F_{n',1+1} + FDT_{n',1+1}] dr.$$

Wieder können wir

$$(A.1.18) \quad G(r) := F_{nl} [l F_{n',1+1} + FDT_{n',1+1}]$$

$$=: F_{nl} H_{n',1+1}$$

setzen und haben dann den gleichen Integraltypus auszuwerten. Der einzige Unterschied ist, daß die Funktion $G(r)$ anders definiert ist.

Die nach (A.1.13) und (A.1.18) definierte Funktion $G(r)$ wird im Intervall $[r_i, r_{i+1}]$ durch ein Spline-Polynom dritten Grades dargestellt. Es ergibt sich dann

$$(A.1.19) \quad I = \sum_{i=1}^{N-1} \int_{r_i}^{r_{i+1}} r^{2l} G_i(r) dr$$

$$= \frac{1}{(2l+1)} r_N^{2l+1} \left\{ G_{N-1}(r_N) - \frac{r_N}{2l+2} \left[\frac{\partial G_{N-1}}{\partial r}(r_N) - \frac{r_N}{2l+3} \frac{\partial^2 G_{N-1}}{\partial r^2}(r_N) \right] \right\}$$

$$- \frac{1}{(2l+1)(2l+2)(2l+3)(2l+4)} \left\{ r_N^{2l+4} \frac{\partial^3 G_{N-1}}{\partial r^3}(r_N) + \right.$$

$$\left. \sum_{i=1}^{N-2} r_{i+1}^{2l+4} \left[\frac{\partial^3 G_i}{\partial r^3}(r_{i+1}) - \frac{\partial^3 G_{i+1}}{\partial r^3}(r_{i+1}) \right] \right\}.$$

4. Auswertung von Integralen über das Produkt von Kugel- flächenfunktionen

Die auftretenden Integrale haben die Form

$$(A.1.20) \quad SHXSH(l,m,m') := \frac{(2l+1)}{4\pi} \eta_{lm} \eta_{l+1,m'} \int_{\Omega} Y_{lm}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 Y_{l+1,m'}(\vec{r}^0) d\Omega$$

$$(A.1.21) \quad SHDSH(l,m,m') := \frac{(2l+1)}{4\pi} \eta_{lm} \eta_{l+1,m'} r^{-1} \int_{\Omega} Y_{lm}(\vec{r}^0) \vec{\nabla}_{\vec{r}} [r^{l+1} Y_{l+1,m'}(\vec{r}^0)] d\Omega,$$

wobei $d\Omega$ = Flächenelement der Einheitskugel

$$\vec{r}^0 = \frac{\vec{r}}{r} = \text{Einheitsvektor}.$$

Zur Auswertung von (A.1.20) ersetzen wir $\vec{r}^0 Y_{l+1,m'}(\vec{r}^0)$ durch eine lineare Kombination von Kugelflächenfunktionen.

Zum Beispiel

$$\begin{aligned} (A.1.22) \quad SHXSH(0,1,3) &:= \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} Y_{01}(\vec{r}^0) \frac{x}{r} Y_{13}(\vec{r}^0) d\Omega \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} Y_{01}(\vec{r}^0) \frac{1}{3} [Y_{01}(\vec{r}^0) + Y_{25}(\vec{r}^0) - Y_{21}(\vec{r}^0)] d\Omega \end{aligned}$$

liefert sofort - unter Benutzung von (3.3) - den Wert $\frac{1}{3}$.

Zur Auswertung von (A.1.21) beachten wir, daß

$\vec{\nabla}_{\vec{r}} [r^{l+1} Y_{l+1,m'}(\vec{r}^0)]$ ein harmonisches Polynom l -ter Ordnung

ist. Zum Beispiel

$$\begin{aligned}
 \text{(A.1.23)} \quad \text{SHDSH}(0,1,3) &:= \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} y_{01}(\vec{r}^0) \nabla_{\mathbf{x}} [r y_{13}(\vec{r}_0)] d\Omega \\
 &= \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} y_{01}(\vec{r}^0) y_{01}(\vec{r}^0) d\Omega
 \end{aligned}$$

liefert sofort - unter Benutzung von (3.3) - den Wert 1.

Anhang 2: Auswertung der in Abschnitt 5.2.2 auftretenden
Integrale

1. Auswertung des Integrals

$$\frac{4\pi}{V_c} \frac{(2l+1)!!}{p!} \frac{(2l+3)!!}{q!+1} \int_0^{r_0} j_l(pr) j_{l+1}(qr) r^3 dr$$

Wir gehen von (A.1.1) aus, leiten es einmal nach q ab und erhalten

$$(A.2.1) \quad \frac{\partial}{\partial q} OT(l,p,q) = - \frac{4\pi}{V_c} \frac{[(2l+1)!!]^2}{p! q!} \int_0^{r_0} j_l(pr) j_{l+1}(qr) r^3 dr.$$

Nun verwenden wir die Prozedur "ONTD", die das Integral

$$(A.2.2) \quad OTID(l,p,q) := \frac{4\pi}{V_c} \frac{\partial}{\partial q^2} \frac{[(2l+1)!!]^2}{p! q!} \int_0^{r_0} j_l(pr) j_l(qr) r^2 dr$$

auswertet. Damit wird

$$(A.2.3) \quad \frac{4\pi}{V_c} \frac{(2l+1)!! (2l+3)!!}{p! q!+1} \int_0^{r_0} j_l(pr) j_{l+1}(qr) r^3 dr$$

$$= - (2l+3) \frac{1}{q} \frac{\partial}{\partial q} OT(l,p,q)$$

$$= - (2l+3) OTID(l,p,q) .$$

2. Auswertung des Integrals

$$\text{RDRJ3}(n, l) := \frac{4\pi}{V_c} \frac{(2l+3)!!}{pl+1} \int_0^{r_0} j_{l+1}(pr) R_{nl} r^3 dr$$

Dieses Integral wird mit Hilfe der Prozedur "RADRJ3" ausgewertet. Nach (A.1.2) und (A.1.3) schreibt sich das Integral als

$$(A.2.4) \quad \text{RDRJ3}(n, l) = r_0^{2l+5} \sum_{k=1}^{\max} a_{k, l+1} (pr_0)^{2(k-1)} \text{RRMOM3}(k) ,$$

wobei die Momente der Radialfunktion durch

$$(A.2.5) \quad \text{RRMOM3}(k) = \frac{4\pi}{V_c} \frac{1}{r_0} \int_0^{r_0} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{2(l+k+1)} \frac{R_{nl}}{r^1} dr$$

gegeben sind und mit Hilfe einer Spline-Interpolation berechnet werden (wie in Abschnitt 2 des Anhanges 1)

$$\begin{aligned} (A.2.6) \quad \text{RRMOM3}(k) = & \frac{4\pi}{V_c} \frac{1}{r_0} \frac{1}{(2k+2l+2)} \left\{ F_{N-1}(r_0) - \frac{r_0}{2k+2l+3} \frac{\partial F_{N-1}}{\partial r}(r_0) \right. \\ & + \frac{r_0^2}{(2k+2l+3)(2k+2l+4)} \frac{\partial^2 F_{N-1}}{\partial r^2}(r_0) \\ & - \frac{r_0^3}{(2k+2l+3)(2k+2l+4)(2k+2l+5)} \frac{\partial^3 F_{N-1}}{\partial r^3}(r_0) \\ & + \sum_{i=1}^{N-2} \frac{(r_{i+1}/r_0)^{2k+2l+5}}{(2k+2l+3)(2k+2l+4)(2k+2l+5)} * r_0^3 * \\ & \left. \left[\frac{\partial^3 F_{i+1}}{\partial r^3}(r_{i+1}) - \frac{\partial^3 F_i}{\partial r^3}(r_{i+1}) \right] \right\} . \end{aligned}$$

3. Auswertung des Integrals

$$R_{DRR3}(1, n, n') = \frac{4\pi}{V_C} \int_0^{r_0} R_{n1} R_{n', 1+1} r^3 dr$$

Wir betrachten (A.1.7) und gehen wie in Abschnitt 3 des Anhanges 1 vor, um dieses Integral auszuwerten:
dann wird

$$\begin{aligned} R_{DRR3}(1, n, n') &= \frac{4\pi}{V_C} \frac{1}{(21+3)} \left\{ r_0^{21+3} \left\{ F_{N-1}(r_0) - \frac{r_0}{(21+4)} * \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left[\frac{\partial F_{N-1}}{\partial r}(r_0) - \frac{r_0}{(21+5)} \frac{\partial^2 F_{N-1}}{\partial r^2}(r_0) \right] \right\} \right. \\ &\quad - \frac{1}{(21+4)(21+5)(21+6)} \left\{ \sum_{i=1}^{N-2} r_{i+1}^{21+6} \left[\frac{\partial^3 F_i}{\partial r^3}(r_{i+1}) - \frac{\partial^3 F_{i+1}}{\partial r^3}(r_{i+1}) \right] \right. \\ &\quad \left. \left. + r_0^{21+6} \frac{\partial^3 F_{N-1}}{\partial r^3}(r_0) \right\} \right\} . \end{aligned} \quad (A.2.7)$$

4. Auswertung des Integrals $\text{grad}_{\vec{q}} \left\{ \frac{1}{V_C} \int_{V_C} e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \right\}$

Für ein beliebiges $\vec{q} \in \mathbb{R}_3$ führen wir die sogenannte Bohn-Funktion (Bross und Bohn 1967) $\tilde{g}(\vec{q})$ ein

$$(A.2.8) \quad \tilde{g}(\vec{q}) := \frac{1}{V_C} \int_{V_C} e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r .$$

Man beachte, daß die Funktion $\tilde{q}(\vec{q})$ für reziproke Gittervektoren $\vec{q} = \vec{k} \neq 0$ verschwindet. Die Ableitung $\frac{\partial \tilde{q}(\vec{q})}{\partial \vec{q}} \Big|_{\vec{q}=\vec{k}}$ verschwindet nicht. Zu ihrer Auswertung differenzieren wir $\tilde{q}(\vec{q})$ nach $\vec{q}$ und setzen anschließend $\vec{q} = \vec{k}$. Zum Beispiel

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \tilde{q}(\vec{q})}{\partial q_x} = & \frac{1}{V_C} \frac{a}{8} \frac{1}{u^2 + w^2 + v^2} \left\{ (u+v) \cos \frac{(u+v)}{2} \frac{\sin \frac{(u-v+w)}{4}}{\frac{(u-v+w)}{4}} \frac{\sin \frac{(u-v-w)}{4}}{\frac{(u-v-w)}{4}} \right. \\
 (A.2.9) \quad & + (u-v) \cos \frac{(u-v)}{2} \frac{\sin \frac{(u+v+w)}{4}}{\frac{(u+v+w)}{4}} \frac{\sin \frac{(u+v-w)}{4}}{\frac{(u+v-w)}{4}} \\
 & + (w+u) \cos \frac{(w+u)}{2} \frac{\sin \frac{(w-u+v)}{4}}{\frac{(w-u+v)}{4}} \frac{\sin \frac{(w-u-v)}{4}}{\frac{(w-u-v)}{4}} \\
 & \left. - (w-u) \cos \frac{(w-u)}{2} \frac{\sin \frac{(w+u+v)}{4}}{\frac{(w+u+v)}{4}} \frac{\sin \frac{(w+u-v)}{4}}{\frac{(w+u-v)}{4}} \right\} .
 \end{aligned}$$

Dabei ist

$$(A.2.10) \quad \begin{cases} u = q_x \frac{a}{2} \\ v = q_y \frac{a}{2} \\ w = q_z \frac{a}{2} \end{cases} .$$

Anhang 3: Ableitung der f-Summenregel

Unter Verwendung der Kommutatorrelation

$$(A.3.1) \quad [p_\alpha, e^{i\vec{q}\vec{r}}] = \hbar q_\alpha e^{i\vec{q}\vec{r}}$$

ergibt sich folgende Identität (mit $\alpha = 1, 2, 3$)

$$(A.3.2) \quad \langle n' | \vec{k} + \vec{q} | p_\alpha e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \rangle \\ - \langle n' | \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} p_\alpha | n \rangle = \hbar q_\alpha \langle n' | \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \rangle .$$

Wird (A.3.2) linear in $\vec{q}$ ausgewertet, so ist deshalb im Matrixelement auf der rechten Seite $\vec{q} = 0$ zu setzen. Nimmt man dann an, daß die Vollständigkeitsrelation (6.3) für die $|n\rangle$ erfüllt ist, so findet man

$$(A.3.3) \quad \sum_n \langle n' | \vec{k} + \vec{q} | p_\alpha | n' | \vec{k} + \vec{q} \rangle \langle n' | \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \rangle \\ - \sum_n \langle n' | \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n' | \vec{k} \rangle \langle n' | \vec{k} | p_\alpha | n \rangle \approx \hbar q_\alpha \delta_{nn'} .$$

In der Summe über n wird jeweils das Diagonalelement von $e^{i\vec{q}\vec{r}}$ getrennt behandelt und dann in linearer Näherung durch $\langle n' | \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n' \rangle = 1 + O(q^2)$ ersetzt; daraus folgt

$$\begin{aligned}
 (A.3.4) \quad & \sum_{n'' \neq n} \langle n' \vec{k} + \vec{q} | \underline{p}_\alpha | n'' \vec{k} + \vec{q} \rangle \langle n'' \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \vec{k} \rangle \\
 & - \sum_{n'' \neq n'} \langle n' \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n'' \vec{k} \rangle \langle n'' \vec{k} | \underline{p}_\alpha | n \vec{k} \rangle \\
 & + \langle n' \vec{k} + \vec{q} | \underline{p}_\alpha | n \vec{k} + \vec{q} \rangle - \langle n' \vec{k} | \underline{p}_\alpha | n \vec{k} \rangle = \hbar q_\alpha \delta_{nn'} .
 \end{aligned}$$

Man geht von der Schrödingergleichung (3.7) aus, macht die übliche störungstheoretische Rechnung (in 1. Ordnung in $\vec{q}$) und findet

$$(A.3.5) \quad \langle n' \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \vec{k} \rangle = \frac{\hbar}{m} q_\beta \frac{\langle n' \vec{k} | \underline{p}_\beta | n \vec{k} \rangle}{\epsilon_{n' \vec{k}} - \epsilon_{n \vec{k}}} \quad (\text{mit } n \neq n') .$$

Unter Beachtung von (A.3.5) folgt, daß im Matricelement $\langle n' \vec{k} + \vec{q} | \underline{p}_\alpha | n \vec{k} + \vec{q} \rangle$ auf der linken Seite von (A.3.4) $\vec{q} = 0$ zu setzen ist, damit $\langle n' \vec{k} + \vec{q} | \underline{p}_\alpha | n \vec{k} + \vec{q} \rangle \langle n \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \vec{k} \rangle$ linear in $\vec{q}$ ausgewertet werden kann.

Setzt man nun (A.3.5) in (A.3.4) ein, so erhält man

$$\begin{aligned}
 (A.3.6) \quad & \frac{\hbar}{m} \sum_{n'' \neq n} \langle n' \vec{k} | \underline{p}_\alpha | n'' \vec{k} \rangle q_\beta \frac{\langle n'' \vec{k} | \underline{p}_\beta | n \vec{k} \rangle}{\epsilon_{n'' \vec{k}} - \epsilon_{n \vec{k}}} \\
 & - \frac{\hbar}{m} \sum_{n'' \neq n'} q_\beta \frac{\langle n' \vec{k} | \underline{p}_\beta | n'' \vec{k} \rangle}{\epsilon_{n' \vec{k}} - \epsilon_{n'' \vec{k}}} \langle n'' \vec{k} | \underline{p}_\alpha | n \vec{k} \rangle \\
 & + \langle n' \vec{k} + \vec{q} | \underline{p}_\alpha | n \vec{k} + \vec{q} \rangle - \langle n' \vec{k} | \underline{p}_\alpha | n \vec{k} \rangle = \hbar q_\alpha \delta_{nn'} .
 \end{aligned}$$

Man betrachtet den Spezialfall $n = n'$, macht von (3.8) Gebrauch und bekommt (in linearer Näherung in $\vec{q}$)

$$\begin{aligned}
 (A.3.7) \quad & \langle n \vec{k} + \vec{q} | \underline{p}_\alpha | n \vec{k} + \vec{q} \rangle - \langle n \vec{k} | \underline{p}_\alpha | n \vec{k} \rangle \\
 &= \frac{m}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k_\alpha} [\epsilon_{n, \vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{n \vec{k}}] \\
 &\sim \frac{m}{\hbar} q_\beta \frac{\partial^2 \epsilon_{n \vec{k}}}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} .
 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen von (A.3.7) in (A.3.6) ergibt sich schließlich eine wichtige Identität, nämlich die sogenannte f -Summenregel

$$\begin{aligned}
 (A.3.8) \quad & \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_{n \vec{k}}}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \frac{1}{m} \delta_{\alpha\beta} \\
 & + \frac{1}{m^2} \sum_{n''} \frac{\langle n \vec{k} | \underline{p}_\alpha | n'' \vec{k} \rangle \langle n'' \vec{k} | \underline{p}_\beta | n \vec{k} \rangle + \text{c.c.}}{\epsilon_{n \vec{k}} - \epsilon_{n'' \vec{k}}} .
 \end{aligned}$$

Anhang 4: Berechnung des Integrals $I = \frac{2}{\pi} \int_{x_1}^{x_N} \frac{x q(x)}{x^2 - x_j^2} dx$
durch Spline-Integration

Das Integral I lässt sich auch in der Form

$$(A.4.1) \quad I = \frac{1}{\pi} \left[\int_{x_1}^{x_N} \frac{q(x)}{x - x_j} dx + \int_{x_1}^{x_N} \frac{q(x)}{x + x_j} dx \right]$$

schreiben.

Wie in Abschnitt 2 des Anhanges 1 wird die Funktion $q(x)$ im Intervall $[x_i, x_{i+1}]$ ($i = 1, N-1$; N ist die Anzahl der Stützpunkte) durch ein Spline-Polynom dritten Grades dargestellt. Damit schreibt sich das obige Integral

$$(A.4.2) \quad I = \frac{1}{\pi} \left[\sum_{i=1}^{N-1} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{q_i(x)}{x - x_j} dx + \sum_{i=1}^{N-1} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{q_i(x)}{x + x_j} dx \right].$$

Beim ersten Integral in (A.4.2) tritt bei $x = x_j$ eine Singularität auf; um diese zu verschieben schreiben wir dieses Integral in der folgenden Form

$$(A.4.3) \quad I_1 = \frac{1}{\pi} \sum_{i=1}^{N-1} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{q_i(x) dx}{x - x_j}$$

$$= \frac{1}{\pi} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left\{ \sum_{i=1}^{j-1} \int_{x_i}^{x_{i+1} - \alpha} \frac{q_i(x) dx}{x - x_j} + \int_{x_j - \alpha}^{x_j + \alpha} \frac{q(x) dx}{x - x_j} \right.$$

$$\left. + \sum_{i=j}^{N-1} \int_{x_i + \alpha}^{x_{i+1}} \frac{q_i(x) dx}{x - x_j} \right\}.$$

Die Integration im zweiten Term von (A.4.3) ergibt

$$\begin{aligned}
 (A.4.4) \quad \frac{1}{\pi} \lim_{\alpha \rightarrow 0^+} \int_{x_j - \alpha}^{x_j + \alpha} \frac{q(x) dx}{x - x_j} &= \frac{1}{\pi} \lim_{\alpha \rightarrow 0^+} \{ [q(x_j + \alpha) - q(x_j - \alpha)] \ln |\alpha| \\
 &- \left[\frac{\partial}{\partial x} q(x_j + \alpha) + \frac{\partial}{\partial x} q(x_j - \alpha) \right] \alpha [\ln |\alpha| - 1] \\
 &+ \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} q(x_j + \alpha) - \frac{\partial^2}{\partial x^2} q(x_j - \alpha) \right] \alpha^2 [\ln |\alpha| - 3/2] \\
 &- \frac{1}{6} \left[\frac{\partial^3}{\partial x^3} q(x_j + \alpha) + \frac{\partial^3}{\partial x^3} q(x_j - \alpha) \right] \alpha^3 [\ln |\alpha| - 11/6] \}.
 \end{aligned}$$

Im ersten Term von (A.4.4) machen wir eine Taylor-Entwicklung und erhalten

$$q(x_j + \alpha) - q(x_j - \alpha) = 2\alpha \frac{\partial q}{\partial x}(x_j) + \frac{2\alpha^3}{3!} \frac{\partial^3 q}{\partial x^3}(x_j) + \frac{2\alpha^5}{5!} \frac{\partial^5 q}{\partial x^5}(x_j) + \dots$$

Dann verschwindet das Integral (A.4.4), da $\lim_{\alpha \rightarrow 0} \alpha \ln |\alpha| = 0$.

Damit vereinfacht sich das Integral (A.4.2) zu

$$\begin{aligned}
 (A.4.5) \quad I &= \frac{1}{\pi} \sum_{i=1}^{N-1} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{q_i(x) dx}{x - x_j} + \frac{1}{\pi} \lim_{\alpha \rightarrow 0^+} \left\{ \sum_{i=1}^{j-1} \int_{x_i}^{x_{i+1} - \alpha} \frac{q_i(x) dx}{x - x_j} \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{i=j}^{N-1} \int_{x_i + \alpha}^{x_{i+1}} \frac{q_i(x) dx}{x - x_j} \right\}.
 \end{aligned}$$

Da das Spline-Polynom q_i einschließlich seiner ersten und zweiten Ableitung an den Rändern x_i stetig ist, finden wir nach dreifacher partieller Integration

$$\begin{aligned}
 I = & q_{N-1}(x_N) \ln|x_N^2 - x_j^2| - q_1(x_1) \ln|x_1^2 - x_j^2| \\
 & - \frac{\partial q_{N-1}}{\partial x}(x_N) \{ (x_N - x_j) [\ln|x_N - x_j| - 1] + (x_N + x_j) [\ln(x_N + x_j) - 1] \} \\
 & + \frac{\partial q_1}{\partial x}(x_1) \{ (x_1 - x_j) [\ln|x_1 - x_j| - 1] + (x_1 + x_j) [\ln(x_1 + x_j) - 1] \} \\
 & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 q_{N-1}}{\partial x^2}(x_N) \{ (x_N - x_j)^2 [\ln|x_N - x_j| - \frac{3}{2}] + (x_N + x_j)^2 [\ln(x_N + x_j) - \frac{3}{2}] \} \\
 & - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 q_1}{\partial x^2}(x_1) \{ (x_1 - x_j)^2 [\ln|x_1 - x_j| - \frac{3}{2}] + (x_1 + x_j)^2 [\ln(x_1 + x_j) - \frac{3}{2}] \} \\
 & - \frac{1}{6} \frac{\partial^3 q_{N-1}}{\partial x^3}(x_N) \{ (x_N - x_j)^3 [\ln|x_N - x_j| - \frac{11}{6}] + (x_N + x_j)^3 [\ln(x_N + x_j) - \frac{11}{6}] \} \\
 & + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 q_1}{\partial x^3}(x_1) \{ (x_1 - x_j)^3 [\ln|x_1 - x_j| - \frac{11}{6}] + (x_1 + x_j)^3 [\ln(x_1 + x_j) - \frac{11}{6}] \} \\
 & - \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{j-2} (x_{i+1} - x_j)^3 [\ln|x_{i+1} - x_j| - \frac{11}{6}] \{ \frac{\partial^3 q_i}{\partial x^3}(x_{i+1}) - \frac{\partial^3 q_{i+1}}{\partial x^3}(x_{i+1}) \} \\
 & - \frac{1}{6} \sum_{i=j}^{N-2} (x_{i+1} - x_j)^3 [\ln|x_{i+1} - x_j| - \frac{11}{6}] \{ \frac{\partial^3 q_i}{\partial x^3}(x_{i+1}) - \frac{\partial^3 q_{i+1}}{\partial x^3}(x_{i+1}) \} \\
 & - \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{N-2} (x_{i+1} + x_j)^3 [\ln(x_{i+1} + x_j) - \frac{11}{6}] \{ \frac{\partial^3 q_i}{\partial x^3}(x_{i+1}) - \frac{\partial^3 q_{i+1}}{\partial x^3}(x_{i+1}) \} .
 \end{aligned}$$

Anhang 5: Verhalten des Gradienten der Energie $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}$
auf den Oberflächen der Brillouinzone und Beweis
der Gleichung $\int_{\partial BZ} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} d\vec{s} = 0$ für das
fcc-Gitter

Abb. A.5.1 stellt die Gestalt der BZ für das fcc-Gitter dar,
 die ein abgeschnittenes Oktaeder ist.

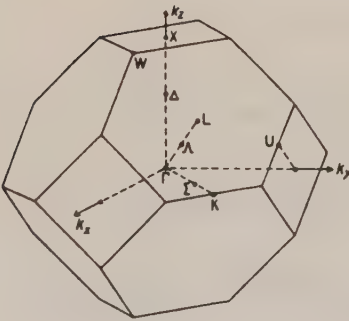


Fig. A.5.1: Die Brillouin-Zone
eines fcc-Gitters (Jones 1975).

Die besonderen Symmetriepunkte auf den Flächen der BZ sind
 $x = \frac{2\pi}{a} (0 0 1)$ im Mittelpunkt jeder quadratischen Fläche und

$L = \frac{2\pi}{a} (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ im Mittelpunkt jeder hexagonalen Fläche.

Damit der Gradient der Energie auf einer Fläche der BZ verschwindet, muß eine Spiegelebene parallel zu dieser Fläche der vorliegenden Punktgruppe angehören (Jones 1975), so daß

$$(A.5.1) \quad d\vec{s} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} = 0 \quad ,$$

wobei $d\vec{s}$ die Flächennormale bezeichnet. Daraus ergibt sich,

daß das Oberflächenintegral $\int_{\partial BZ} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} d\vec{s}$ auf den

quadratischen Flächen der BZ verschwindet, denn in diesem Fall gibt es eine Spiegelebene, welche zur [002]-Richtung senkrecht ist. Dagegen gibt es keine Spiegelebene, die zur [111]-Richtung senkrecht ist, so daß der Gradient der Energie auf den hexagonalen Flächen nicht verschwindet. Trotzdem verschwindet das Oberflächenintegral

$$\int_{\partial BZ} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} \cdot \vec{ds} .$$

Um das zu zeigen, betrachten wir die

Symmetrieeigenschaften von $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}$ auf diesen Flächen.

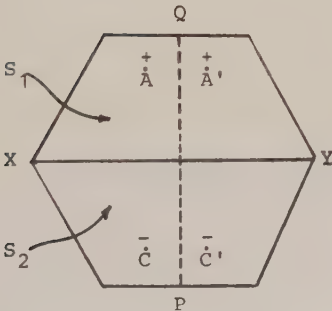


Fig. A.5.2: Verhalten des Gradienten der Energie auf einer hexagonalen Fläche (Jones 1975).

Die Gerade PQ in Abb.A.5.2 ist der Schnitt der Ebene $k_x = k_y$ mit der hexagonalen Fläche. Da die Ebene $x = y$ eine Spiegelebene ist, muß der Gradient bei A und A' sowie bei C und C' denselben Wert haben. Die Gerade XY teilt die hexagonale Fläche in zwei gleiche Gebiete S1 und S2. Die Relation zwischen $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}|_A$ und $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}|_C$ kann aus Abb. A.5.3 entnommen werden, wobei zwei gegen-

überliegende hexagonale Flächen zu betrachten sind.

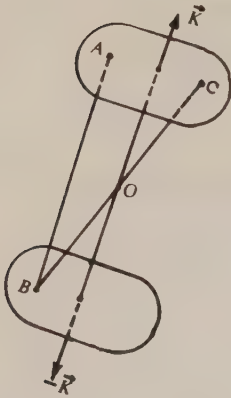


Fig. A.5.3

Da die Inversion ein Element der kubischen Punktgruppe ist, stellen wir fest, daß

$$(A.5.2) \quad \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}|_C = - \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}|_B .$$

Andererseits sind A und B zwei äquivalente Punkte, so daß

$$(A.5.3) \quad \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}|_A = - \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}}|_C .$$

A und C sind also zwei bezüglich der Gerade XY symmetrische Punkte. Da die Flächennormalen bei A und C gleich sind, finden wir

$$(A.5.4) \quad \int_{S_1} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \vec{v}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} d\vec{s} + \int_{S_2} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \vec{v}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} d\vec{s} = 0 .$$

Für die restlichen hexagonalen Flächen gilt das gleiche,
und wir erhalten

$$(A.5.5) \quad \int_{\partial BZ} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \vec{v}_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} d\vec{s} = 0 .$$

LITERATURVERZEICHNIS

- Adler, S.L.: Phys. Rev. 126, 413 (1962)
- Agarwal, G.S.; Pattanayak, D.N.; Wolf, E.: Phys. Rev. B11, 1342 (1975)
- Agranovich, V.M.; Ginzburg, V.L.: Crystal Optics with Spatial Dispersion, and Excitons (Ed.: Queisser, H.J.; Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer, 1984)
- Ahuja, A.K.; Auluck, S.; Joshi, S.K.: phys. stat. sol.(b) 130, 607 (1985)
- Ambegaokar, V.; Kohn, W.: Phys. Rev. 117, 423 (1960)
- Andersen, O.K.: Phys. Rev. B12, 3060 (1975)
- Ashcroft, N.W.; Sturm, K.: Phys. Rev. B3, 1898 (1971)
- Bagayoko, D.; Laurent, D.G.; Singhal, S.P.; Callaway, J.: Phys. Lett. 76A, 187 (1980)
- Bassani, F.: In "Optical Properties of Solids" (Ed.: Haidemenakis, E.D.), pp. 1-26 (New York, London, Paris: Gordon and Breach, 1970)
- Beaglehole, D.: Proc. Phys. Soc. 85, 1007 (1965)
- Beaglehole, D.; De Crescenti, M.; Thèye, M.L.; Vuye, G.: Phys. Rev. B19, 6303 (1979)
- Blount, E.I.: In "Solid State Physics" (Eds.: Seitz, F.; Turnbull, D.), Vol 13, pp. 305-373 (New York, London: Academic Press, 1962)
- Bohm, D.; Pines, D.: Phys. Rev. 82, 625 (1951)
- Bohn, H.J.: Nicht veröffentlicht (1984)
- Bross, H.: Phys. Kond. Mat. 3, 119 (1964)
- Bross, H.; Bohn, G.: phys. stat. sol. 20, 277 (1967)
- Bross, H.: Z. Phys. 215, 485 (1968)
- Bross, H.: Helv. Phys. Acta 41, 717 (1968)
- Bross, H.; Bohn, G.; Meister, G.; Schubö, W.; Stöhr, H.: Phys. Rev. B2, 3098 (1970)
- Bross, H.; Weilacher, H.: Z. Phys. 255, 325 (1972)
- Bross, H.; Weilacher, H.: Z. Phys. 262, 95 (1973)
- Bross, H.: J. Phys. F : Met. Phys. 8, 2631 (1978)

- Bross, H.: Vorlesungen in Festkörperphysik (1980, 1984)
- Bross, H.: J. Phys. C : Solid State Phys. 18, 2217 (1985)
- Burdick, G.A.: Phys. Rev. 129, 138 (1963)
- Chen, A.B.: Phys. Rev. B14, 2384 (1976)
- Chodorow, M.I.: Ph. D. Thesis (M.I.T, 1939)
- Christensen, N.E.: phys. stat. sol. (b) 54, 551 (1972)
- Ehrenreich, H.; Cohen, M.H.: Phys. Rev. 115, 786 (1959)
- Ehrenreich, H.; Phillip, H.R.: Phys. Rev. 128, 1622 (1962)
- Fano, U.: Phys. Rev. 103, 1202 (1956)
- Fano, V.; Cooper, J.W.: Rev. Mod. Phys. 40, 441 (1968)
- Fröhlich, H.; Pelzer, H.: Proc. Phys. Soc. (London) A68, 525 (1955)
- Fuchs, K.: Proc. Roy. Soc. (London) A176, 214 (1940)
- Geiger, J.: Elektronen und Festkörper (Braunschweig: Vieweg, 1968)
- Gilat, G.; Raubenheimer, L.J.: Phys. Rev. 144, 390 (1966)
- Glasl, J.: Diplomarbeit LMU München (1976)
- Hagemann, H.J.; Gudat, W.; Kunz, C.: J. Opt. Soc. Am. 65, 742 (1975)
- Hubbard, J.: Proc. Phys. Soc. (London) A68, 976 (1955)
- Janak, J.F.; Williams, A.R.; Moruzzi, V.L.: Phys. Rev. B11, 1522 (1975)
- Johnson, P.B.; Christy, R.W.: Phys. Rev. B6, 4370 (1972)
- Johnson, P.B.; Christy, R.W.: Phys. Rev. B11, 1315 (1975)
- Jones, H.: The Theory of Brillouin Zones and Electronics States in Crystals (Amsterdam: North-Holland, 1975)
- Jones, W.; March, N.H.: Theoretical Solid State Physics (London: Wiley, 1973)
- Kittel, C.: Théorie Quantique du Solide (Paris: Dunod, 1967)
- Kubo, Y.; Wakoh, S.; Yamashita, J.: J. Phys. Soc. Japan 41, 1556 (1976)
- Kubo, Y.; Wakoh, S.: J. Phys. Soc. Japan 50, 835 (1981)
- Lasser, R.; Smith, N.V.; Benbow, R.L.: Phys. Rev. B24, 1895 (1981)
- Lasser, R.; Smith, N.V.: Phys. Rev. B24, 1910 (1981)
- Laurent, D.G.; Callaway, J.: Phys. Rev. B20, 1134 (1979)
- Lindhard, J.: Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-fys. Medd. 28, 8 (1954)

- Mekki, B.: Dissertation LMU München (1986)
- Nillson, P.O.: Phys. Kond. Mat. 11, 1 (1970)
- Nillson, P.O.: In "Solid State Physics" (Eds.: Ehrenreich, H.; Seitz, F.; Turnbull, D.), Vol. 29, pp. 139-234 (New York, London: Academic Press, 1974)
- Nozières, P.; Pines, D.: Phys. Rev. 109, 741, 762, 1062 (1958)
- Nozières, P.; Pines, D.: Nuovo Cimento 9, 470, (1958)
- Nozières, P.; Pines, D.: Phys. Rev. 113, 1254 (1959)
- Pells, G.P.; Shiga, M.: J. Phys. C2, 1835 (1969)
- Penn, D.R.: Phys. Rev. 128, 2093 (1962)
- Pick, R.: In "Proceedings of the International School of Physics" (Ed.: Burstein, E.), Course L II, pp. 181-200 (New York, London: Academic Press, 1972)
- Pine, A.S.: Phys. Rev. 139, A901 (1965)
- Pine, A.S.; Dresselhaus, G.: In "Proceedings of the International School of Physics" (Ed.: Burstein, E.), Course L II, pp. 325-344 (New York, London: Academic Press, 1972)
- Pines, D.: Elementary Excitations in Solids (New York, Amsterdam: Benjamin, 1964)
- Pines, D.; Nozières, P.: The Theory of Quantum Liquids (New York, Amsterdam: Benjamin, 1966)
- Pohl, R.W.: Optik und Atomphysik (Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1967)
- Rukhadze, A.A.; Silin, V.P.: Sov. Phys. Usp. 4, 459 (1961)
- Schottlaender, R.: Diplomarbeit LMU München (1975)
- Seoud, A.E.H.: Dissertation LMU München (1983)
- Sharma, A.C.; Auluck, S.: Phys. Rev. B24, 4729 (1981)
- Slater, J.C.: Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- Smith, N.V.: Phys. Rev. B19, 5019 (1979)
- Stern, F.: In "Solid State Physics" (Eds.: Seitz, F.; Turnbull, D.), Vol 15, pp. 299-408 (New York, London: Academic Press, 1963)
- Szumlowicz, F.; Segall, B.: Phys. Rev. B24, 892 (1981)
- Takigawa, T.; Komaki, K.; Fujimoto, F.: Z. Naturforsch. 28a, 662 (1973)

- Uspenski, Yu. A.; Maksimov, E.G.; Rashkeev, S.N.; Mazin, I.I.: Z. Phys. B.: Cond. Mat. 53, 263 (1983)
- Volkov, B.A.; Gorbatsievich, A.A.; Kopaev, Yu. V.; Tugushev, V.V.: Sov. Phys. JETP 54, 391 (1981)
- Weaver, J.H.; Krafka, C.; Lynch, D.W.; Koch, E.E.: Optical Properties of Metals (Karlsruhe: Fachinformationszentrum Energie. Physik. Mathematik, 1981)
- Williams, A.R.; Janak, J.F.; Moruzzi, V.L.: Phys. Rev. Letter 28, 671 (1972)
- Wilson, A.H.: The Theory of Metals (Cambridge: University Press, 1954)
- Wiser, N.: Phys. Rev. 129, 62 (1963)
- Wooten, F.: Optical Properties of Solids (New York, London: Academic Press, 1972)
- Ziman, J.M.: Principles of the Theory of Solids (London: Cambridge University Press, 1972)

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Bross für die interessante Themenstellung und die Betreuung dieser Arbeit. Seine zahlreichen Ratschläge und seine ausführlichen und hilfreichen Diskussionen haben entscheidend zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen.

Außerdem danke ich

- den Herren Dr. H. Stöhr, Dr. G. Wachutka, B. Mekki, Dipl. Phys. F. Krieter und Dipl. Phys. E. Hahn sowie allen Mitarbeitern am Lehrstuhl für viele hilfreiche Gespräche und Anregungen
- dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die finanzielle Unterstützung in Form eines Stipendiums
- Frau A. Kottmayr für das Schreiben der Arbeit
- dem Leibniz-Rechenzentrum, das die umfangreichen numerischen Rechnungen ermöglichte.

LEBENS LAUF

Omar Houcine Belhachemi

geboren am 19.3.1955 in Mostaganem (Algerien)

Eltern:	Ali Belhachemi, Bankangestellter, gest. 1971. Sennia, geb. Seddiki.
1961 - 1963	Besuch der Grundschule "Cité les Foncières" in Mostaganem
1963 - 1967	Besuch der Grundschule "L'école Blanche" in Mostaganem
1967 - 1974	Besuch des Gymnasiums "Lycée Zerrouki" in Mostaganem
Juni 1974	Absolvieren des Abiturs (Baccalauréat)
1974 - 1978	Studium der Physik an der Universität Oran (Algerien)
Juni 1978	Absolvieren des DES-Diploms (Diplôme d'Etudes Supérieures) auf dem Gebiet der Festkörperphysik
Sept. 1978	Physiklehrer am "Collège d'Enseignement
-März 1979	Technique" in Mostaganem
April 1979	Lernen der deutschen Sprache am Goethe-
-Sept. 1979	Institut von Lüneburg
Seit Okt. 1979	am Lehrstuhl Prof. Dr. H. Bross der LMU München

